

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, BAND 17, HEFT 6, JULI 1933

## *Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XXII*

*Widerstand von Metallen, Legierungen und Verbindungen*

*Von W. Meißner, H. Franz und H. Westerhoff*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

(Mit 15 Figuren)

Inhalt: 1. Supraleitfähigkeit von Niobium. — 2. Widerstand von Pb-As-Legierungen. — 3. Supraleitfähigkeit von Mo-C-Legierungen. — 4. Widerstand von Grenzmischkristallen bzw. eutektischen Legierungen. — 5. Widerstand von intermetallischen Verbindungen. — 6. Widerstand von Arseniden. — 7. Widerstand von einigen Wolframbronzen. — 8. Widerstand von Oxyden. — 9. Widerstand von Sulfiden, Seleniden und Telluriden.

Im folgenden ist über Untersuchungen berichtet, die angestellt wurden, um Aufschluß über das Auftreten der Supraleitfähigkeit zu erhalten und sich an die früheren Untersuchungen ähnlichen Inhalts anschließen.<sup>1)</sup> Teilweise sind die Resultate schon kurz in dem Bericht enthalten, den der Erstgenannte von uns in den Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften erstattet hat.<sup>2)</sup>

### 1. Niobium

In einer früheren Publikation ist über die Supraleitfähigkeit einer Nb-Probe berichtet worden, die uns Prof. Laszlo zur Verfügung stellte.<sup>3)</sup> Sie enthielt noch 1,5 % Sn sowie 0,4 % Ta und besaß dementsprechend einen sehr hohen Restwiderstand. Dr. Noddack hatte inzwischen die Freundlichkeit, uns eine von ihm hergestellte sehr reine Nb-Probe zu geben, die seiner Angabe nach nur 0,08 % Sauerstoff und 0,02 % Tantal enthielt. Das Ergebnis der Messungen an dieser mit Nb 2 bezeichneten Probe ist in Tab. 1 und Fig. 1 wieder-

1) W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff, Ann. d. Phys. [5] 13. S. 505. 1932; 13. S. 967. 1932.

2) W. Meißner, Ergebn. d. exakt. Naturw. 11. S. 219. 1932.

3) W. Meißner u. H. Franz, Ztschr. f. Phys. 63. S. 558. 1930.

Tabelle 1  
Widerstand von Niobium 2

Temperatur ° abs.	$\frac{R}{R_0} = r$ von Pb	$\frac{R}{R_0} = r$ von Nb	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	1	1	0,13
78	—	0,2415 <sub>7</sub>	0,13
20,40	—	0,0616 <sub>9</sub>	0,13
9,33	$2,23 \cdot 10^{-3}$	0,035	0,057
9,18	$2,06 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,057
9,22	$2,10 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,057
9,34	$2,24 \cdot 10^{-3}$	0,035	0,057
4,20	—	$< 7 \cdot 10^{-7}$	0,21

 $R_0$  von Nb 2 bei 273,16° abs.  $4,693 \cdot 10^{-3} \Omega$  $R_0$  von Pb bei 273,16° abs.  $1,278 \cdot 10^{-3} \Omega$ 

gegeben. Dabei bedeuten wie früher  $R$  und  $R_0$  den Widerstand bei der Meßtemperatur und bei 0° C. In Fig. 1 entsprechen die Kreuze Meßpunkten bei langsamem Steigen, die Kreise Meßpunkten bei langsamem Fallen der Temperatur.

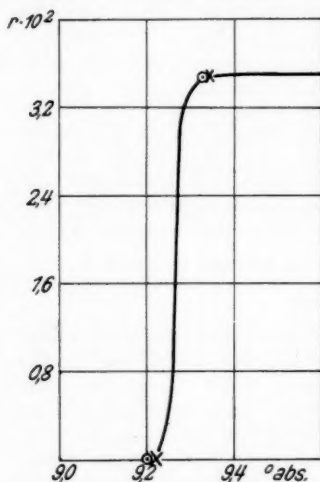


Fig. 1. Sprungkurve von Nb 2

Sie wurde wieder mit Hilfe eines Bleiwiderstandsthermometers gemessen. Entsprechend dem hohen Reinheitsgrad hat Nb 2 einen Restwiderstand von nur 3,5 % des Wertes bei 0° C. Bei 9,2° abs. ist die Probe völlig supraleitend, während Nb 1 erst bei 8,2° abs. völlig supraleitend wurde. Der Unterschied erklärt sich zwanglos aus den Beimengungen von Sn und Ta, die die erste Probe enthielt. Das reine Nb besitzt hiernach bei weitem den höchsten Sprungpunkt unter den reinen Metallen, soviel man bisher weiß.

## 2. Pb-As-Legierungen

Die metallographischen Untersuchungen verschiedener Forscher<sup>1)</sup> haben ergeben, daß die Pb-As-Legierungen ein

1) Heike, *Ztschr. f. Metallk.* 6. S. 49. 1914 und K. Friederich, *Ztschr. f. Metallk.* 3. S. 46. 1906.

heterogenes Gemenge der beiden reinen Komponenten sind. Das Schmelzdiagramm ist in Fig. 2 dargestellt. Es sind keine Anzeichen für eine Mischkristallbildung oder für die Existenz einer intermetallischen Verbindung gefunden worden.

Unsere Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der beiden reinen Komponenten im Hochvakuum hergestellt, durch langes Schütteln gut durchgemischt, abgekühlt und längere Zeit getempert.

Als Ausgangsmaterial diente reines Blei (Kahlbaum) und doppeltsublimiertes reines Arsen (Kahlbaum), das vor dem Legieren noch einmal sublimiert wurde. Sowohl vom Blei als auch vom Arsen wurde der Restwiderstand (Tabellen 2 und 3) gemessen. Der Restwiderstand von Arsen war etwas kleiner als der von Meißner und Voigt<sup>1)</sup> an ihrer Probe gemessene

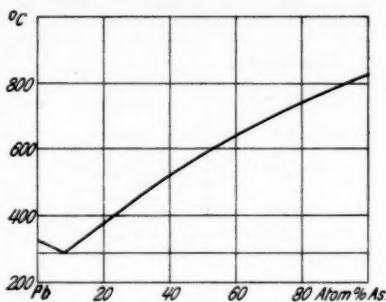


Fig. 2. Schmelzdiagramm von Pb-As-Legierungen

Tabelle 2

$R_0$ ,  $r$ -Werte. Sprungtemperaturen der Pb-As-Legierungen und ihre Zusammensetzungen

Nr.	As		$R_0$ bei 273,16° abs. in $\Omega$	$\frac{R}{R_0} = r$ bei 20,4° abs.		72 Std. bei 250° C gealtert und in 2 Std. abgekühlt auf 20° C			Sprung- punkt in ° abs.
	Atom- %  %	Ge- wichts- %  %		abge- schreckt von 250° C auf 15° C	abge- schreckt und 10 Tage b. 20° C gealtert	$\frac{R}{R_0} = r$			
						bei			
						77,7 ° abs.	20,4 ° abs.	vor dem Sprung	
	Pb (rein)....		$1,329_0 \cdot 10^{-2}$	—	—	0,251 <sub>0</sub>	0,0293 <sub>8</sub>	$0,75 \cdot 10^{-3}$	7,26
1	2,7	1	$5,00_{12} \cdot 10^{-3}$	0,0336 <sub>3</sub>	0,0318 <sub>3</sub>	0,253 <sub>1</sub>	0,0314 <sub>3</sub>	$1,45 \cdot 10^{-3}$	7,26
2	7,9	3	$8,194_1 \cdot 10^{-3}$	0,0319 <sub>0</sub>	0,0302 <sub>7</sub>	0,252 <sub>1</sub>	0,0300 <sub>6</sub>	$1,1 \cdot 10^{-3}$	7,26
3	12,7	5	$7,741_4 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,255 <sub>4</sub>	0,0319 <sub>7</sub>	$1,6 \cdot 10^{-3}$	7,26
4	23,5	10	$2,80_5 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,26 <sub>8</sub>	0,040 <sub>6</sub>	—	7,26
5	40,9	20	$2,25_0 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,27 <sub>1</sub>	0,045 <sub>3</sub>	—	< 7,26
6	47,9	25	$8,5_0 \cdot 10^{-5}$	—	—	0,2 <sub>7</sub>	0,04 <sub>3</sub>	—	< 7,26
	As (rein)....		$1,022 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,18 <sub>2</sub>	0,026 <sub>6</sub>	—	—
	As (rein) (Toronto) .....		—	—	—	—	0,016 <sub>2</sub>	—	—

1) W. Meißner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. [5] 7. S. 761 u. 892. 1930.

Tabelle 3

$r$ -Werte von Pb und Pb-As mit 7,9 Atom-Prozent As sowie ihre Differenzen bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur ° abs.	$\frac{R}{R_0} = r$ für		Differenz $r(\text{As-Pb}) - r(\text{Pb})$
	Pb (rein)	Pb-As mit 7,9 Atom-% As	
7,26	$0,75 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,35 \cdot 10^{-3}$
8,43	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$0,91 \cdot 10^{-3}$
9,44	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$
20,40	$29,3 \cdot 10^{-3}$	$30,0_8 \cdot 10^{-3}$	$0,70 \cdot 10^{-3}$
77,7	$251,0 \cdot 10^{-3}$	$252,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
273,16	$1000 \cdot 10^{-3}$	$1000 \cdot 10^{-3}$	0

und etwas größer als der von McLennan<sup>1)</sup> früher an einen Arseneinkristall gemessene Wert (Tab. 2). Der Reinheitsgrad der Metalle für die in Toronto untersuchte Legierung ist nicht angegeben.

Die Montierung der von uns untersuchten Legierungen, die mit wachsendem Arsengehalt immer spröder wurden, und die Messung des elektrischen Widerstandes geschah nach den schon früher beschriebenen Methoden.<sup>2)</sup> Die Sprungtemperatur oberhalb 4,2° abs. wurde mit Hilfe eines Bleiwiderstandes gemessen, der gemeinsam mit den Legierungen in einer Hülle aus Kupferblech eingeschlossen war, um Temperaturdifferenzen zu vermeiden.

Die  $R_0$ - und  $r$ -Werte, Sprungtemperaturen und Zusammensetzungen der untersuchten Pb-As-Legierungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Der Widerstand der Legierungen mit 2,7 und 7,9 Atom-Prozent As wurde bis herunter zu 20,4° abs. sowohl im abgeschreckten als auch im getemperten Zustande gemessen. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, ist der Widerstand im abgeschreckten Zustand etwas höher als im getemperten, wahrscheinlich infolge der durch das Abschrecken hervorgerufenen Spannungen zwischen den einzelnen Kristalliten, die durch Anlassen beseitigt werden.

Der Verlauf der  $r$ -Werte bei 20,4° abs. in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist in Fig. 3 dargestellt. Die Kurve hat beim ausgezeichneten eutektischen Punkt (Fig. 2) ein

1) J. C. McLennan, C. D. Niven u. J. O. Wilhelm, *Phil. Mag.* VII. 6. S. 666. 1928.

2) W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff, *Ann. d. Phys.* [5] 13. S. 505. 1932.



Minimum und bei  $\sim 40$  Atom-Prozent As ein Maximum. Die Werte liegen alle oberhalb der Verbindungsgraden zwischen den  $r$ -Werten der reinen Komponenten Pb und As. Der  $r$ -Wert bei  $20,4^\circ$  abs. der in Toronto<sup>1)</sup> untersuchten Pb-As-Legierung (Fig. 3) ist graphisch durch Interpolation ermittelt worden. Er liegt etwas unterhalb des Wertes von reinem Blei und des  $r$ -Wertes unserer entsprechenden Legierung und ist in Fig. 3, ebenso wie der  $r$ -Wert des von Mc Lennan untersuchten As-Einkristalls eingezeichnet.

In Fig. 4 und 5 ist der Verlauf der  $r$ -Werte von Pb, As und der sowohl in Toronto als auch in Charlottenburg untersuchten eutektischen Legierung in Abhängigkeit

von der Temperatur dargestellt. Die  $r$ -Kurve (3) (Fig. 5) der von uns untersuchten eutektischen Pb-As-Legierung verläuft ungefähr parallel zur  $r$ -Kurve (1) des reinen Pb und etwas oberhalb derselben (vgl. auch Tab. 3). Diese  $r$ -Kurve ist in Fig. 4 von der des reinen Pb nicht zu trennen. Der Sprungpunkt der Legierung fällt genau mit dem des Bleis zusammen.

Wie die in Toronto gefundenen  $r$ -Kurven 2 (Fig. 4 und 5) zu erklären sind, vermögen wir nicht anzugeben. Wäre das in Toronto für die Herstellung der Legierung benutzte Pb reiner als das von uns untersuchte, so müßte auch im flüssigen Stickstoff der  $r$ -Wert der Legierung unterhalb unseres Wertes liegen, was nicht der Fall ist. Der verschiedene Reinheitsgrad des Arsens (vorausgesetzt, daß die englischen Forscher für die Herstellung der Legierung ein Arsen mit dem  $r$ -Wert des in Toronto früher<sup>2)</sup> untersuchten benutzt haben), kann den Unterschied nicht bedingen, da der Restwiderstand des reinsten

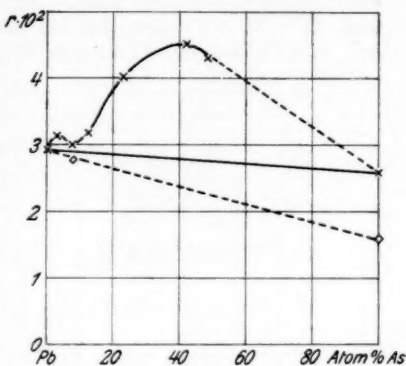


Fig. 3.

- ×  $r$ -Werte der Pb-As-Legierungen bei  $20,4^\circ$  abs.
- ◇  $r$ -Werte der Pb-As-Legierung und von reinem As bei  $20,4^\circ$  abs., gemessen in Toronto

1) J. C. Mc Lennan, J. F. Allen u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada 24. III. 1930.

2) J. C. Mc Lennan, C. D. Niven u. J. O. Wilhelm, Phil. Mag. 6. S. 666. 1928.

Arsens immer noch sehr hoch ist. Auch alle anderen von uns untersuchten Pb-As-Legierungen wurden bei der Sprungtemperatur des reinen Bleis supraleitend. Der Sprung fand in einem kleinen Intervall statt. Bei den Legierungen mit 40,9 und 47,9 Atom-Prozent As lag die Sprungtemperatur schon bei verhältnismäßig schwachen Strömen unterhalb  $7,2^{\circ}$  abs.

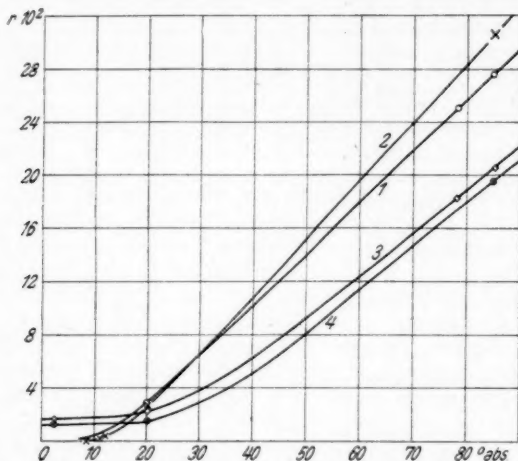


Fig. 4.  $r$ -Werte 1. von reinem Pb, 2. von Pb-As mit 7,9 Atom-Prozent As, gemessen in Toronto, 3. von reinem As, gemessen in Charlottenburg, 4. von einem Arseneinkristall, gemessen in Toronto

Bei diesen Legierungen waren die durchgehenden Bleifäden offenbar bereits stellenweise sehr dünn, so daß das durch einen kleinen Belastungsstrom hervorgerufene Magnetfeld ausreichte, die Supraleitfähigkeit aufzuheben. Bei sehr schwachem Strom wurden die Legierungen ebenfalls schon bei etwa  $7,2^{\circ}$  abs. supraleitend.

Die Ergebnisse unserer eigenen Messungen stimmen sowohl mit den metallographischen Befunden als auch mit den bisherigen Untersuchungen über supraleitende Legierungen vollkommen überein.

Man wird allgemein annehmen dürfen, daß bei heterogenen Gemengen Supraleitfähigkeit eintritt immer dann, wenn einer der beiden Bestandteile eine für den Strom durchgehende Bahn bildet. Danach ist die Untersuchung auf Supraleitfähigkeit ein sehr gutes Kriterium dafür, ob man es mit Misch-

kristallen oder mit heterogenen Gemengen zu tun hat, sofern eine Komponente supraleitend wird.

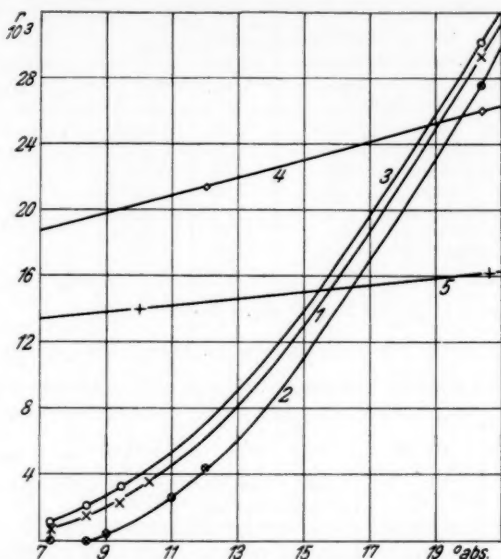


Fig. 5.  $r$ -Werte 1. von reinem Pb, 2. einer Pb-As-Legierung mit 7,9 Atom-Prozent As, gemessen in Toronto, 3. einer Pb-As-Legierung, gemessen in Charlottenburg, 4. von reinem As, gemessen in Charlottenburg, 5. von reinem As, gemessen in Toronto

### 3. Mo-C-Legierungen

Früher war an einer Reihe von Mo-C-Legierungen Supraleitfähigkeit festgestellt worden.<sup>1)</sup> Es blieb dabei die Frage offen, ob Legierungen mit einem C-Gehalt zwischen 50 und 58 Atom-Prozent einen noch wesentlich höheren Sprungpunkt hätten, wie nach der Form der Kurve für die Sprungpunkte in Abhängigkeit von der Konzentration vielleicht erwartet werden konnte. Es wurden nunmehr in derselben Weise, wie a. a. O. dargelegt, 3 Legierungen mit 42, 48 und 55 Atom-Prozent C hergestellt. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Tabellen 4 und 5, sowie in Fig. 6 und 7, in letzterer unter Hinzunahme der früheren Messungen, dar-

1) W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff, Ann. d. Phys. [5] 13. S. 505. 1932.

Tabelle 4  
Widerstand der Mo-C-Legierung mit 48,5 Atom-Prozent C

Temperatur ° abs.	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.	Temperatur ° abs.	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	1	—	9,24	0,37 <sub>1</sub>	—
78	0,77 <sub>2</sub>	—	9,46	0,39 <sub>6</sub>	—
10,28	0,630	0,07	9,71	0,42 <sub>0</sub>	—
	fällt langsam	—	9,92	0,48 <sub>3</sub>	—
9,21	0,35 <sub>2</sub>	—	10,11	0,56 <sub>1</sub>	—
8,88	supraleitend	—	10,28	0,61 <sub>4</sub>	—
8,86	steigt	—	10,45	0,63 <sub>0</sub>	—
9,07	0,32 <sub>3</sub>	—			

$R_0$  bei 273,16° abs.  $6,48 \cdot 10^{-4} \Omega$

Tabelle 5  
Widerstand von Mo-C-Legierungen mit 42,5 und 55 Atom-Prozent C

Kohlenstoff- gehalt Atom-%	$R_0$ bei 273,16° abs. $\Omega$	$\frac{R}{R_0} = r$		Sprung- intervall ° abs.	Be- merkungen
		bei 78° abs.	vor dem Sprung		
42,5	$4,00 \cdot 10^{-3}$	0,59 <sub>0</sub>	0,66 <sub>1</sub> {	8,24—8,69 8,08—8,66	steigend fallend
55	$3,77 \cdot 10^{-4}$	0,80 <sub>4</sub>	0,71 <sub>6</sub> {	8,48—8,82 8,51—8,85	steigend fallend

gestellt. Danach haben alle Mo-C-Legierungen mit einem C-Gehalt von 42—58 Atom-Prozent nahezu denselben Sprungpunkt. Es ist offenbar bei diesen Konzentrationen ein eutektisches Gebiet vorhanden. Ob die Legierungen mit kleinerem oder größerem C-Gehalt Mischkristalle darstellen, können wir nicht angeben. Nach den ausgedehnten mikroskopischen Untersuchungen, die wir neuerdings anstellten, scheinen die Legierungen mit weniger als 42 Atom-Prozent C aus einer einzigen Phase zu bestehen, diejenigen mit einem C-Gehalt von 42—58 Atom-Prozent deutlich aus 2 Phasen. Der gegenteilige Eindruck, den wir früher bei den Legierungen mit weniger als 42 Atom-Prozent gewonnen hatten<sup>1)</sup>, ist auf eine Täuschung zurückzuführen, die zustande kam, weil das Material sehr stark porös war.

1) a. a. O., S. 546.

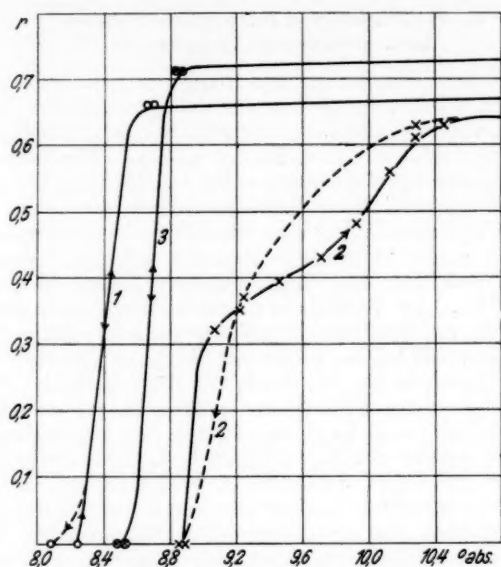


Fig. 6. Sprungkurven von Mo-C-Legierungen

1. mit 42,5 Atom-Prozent C
2. mit 48,5 Atom-Prozent C
3. mit 55 Atom-Prozent C

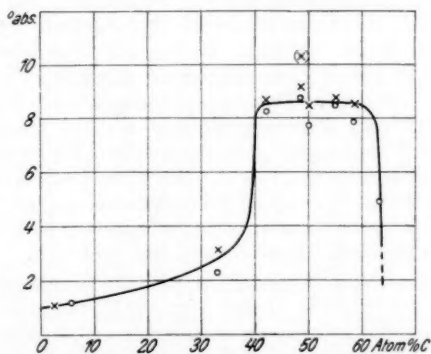


Fig. 7. Sprungpunkte von Mo-C-Legierungen

- × Beginn des Sprunges  
○ Ende des Sprunges

#### 4. Widerstand von Grenzmischkristallen bzw. eutektischen Legierungen

Die Untersuchungen an Mo-C-Legierungen hatten früher durch Extrapolation der Kurve für die Sprungpunkte in Abhängigkeit von der Konzentration gestattet, einen Schluß auf den Sprungpunkt des reinen Mo zu ziehen. Wir hatten gehofft, in ähnlicher Weise Sprungpunkte von Metallen bestimmen zu können, die in einem vorläufig noch unzugänglichen Temperaturgebiet liegen, indem man Mischkristalle aus diesen Metallen und einem in geringer Menge zugefügten Supraleiter bildet, so daß man eine Sprungpunktserhöhung des Grundmetalls erhält. Im Verfolg dieses Gedankens haben wir eine größere Zahl von derartigen Mischkristallen hergestellt. Leider zeigte es sich, daß bei den in Betracht kommenden Legierungen die Grenzmischkristalle, bei denen die Löslichkeit des Supraleiters in dem anderen Metall den größten Betrag erreicht hat, teilweise bei sehr niedriger Konzentration des Supraleiters lag, so daß Herstellung der Supraleitfähigkeit durch Zufügen des Supraleiters überhaupt nicht erreicht werden konnte. Bei einer Reihe der hergestellten Legierungen ergab die weitere Untersuchung, daß es sich nicht um Mischkristalle oder Grenzmischkristalle, sondern um eutektische Legierungen handelte. — Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der abgewogenen Komponenten im Hochvakuum, bei den hochschmelzenden Metallen in einer indifferenten Gasatmosphäre hergestellt. Nach dem Erstarren wurden sie bei einer Temperatur dicht unterhalb des Schmelzpunktes oder bei der etwas tiefer gelegenen Bildungstemperatur längere Zeit, oft bis zu 10 Tagen, getempert. Sodann wurden sie abgeschreckt, um einen möglichst hohen Löslichkeitsgrad auch in tiefen Temperaturen zu erhalten. Der Löslichkeitsgrad ist nämlich in tiefen Temperaturen allgemein kleiner als bei höheren Temperaturen. Bei den niedrig schmelzenden Legierungen tritt schon bei Zimmertemperatur bei längerem Lagern eine Umordnung im Sinne des Gleichgewichtszustandes ein, so daß sich die bei höherer Temperatur vorhandenen Mischkristalle teilweise in eutektische Legierungen umwandelten.

Die untersuchten Legierungen und die Ergebnisse sind in den Tabellen 6—10 sowie in den Fig. 8—11 zusammengestellt. Danach werden die meisten der untersuchten Legierungen nicht supraleitend, aber auch bei den wenigen anderen, die supraleitend wurden, ist die Supraleitfähigkeit aller Wahrscheinlichkeit nach darauf zurückzuführen, daß der zugefügte Supra-

Tabelle 6  
Widerstand von Mischkristallen und eutektischen Legierungen

Legierung	Gehalt in Atom-%	$R_0$ bei 273,16° abs. in $\Omega$	$\frac{R}{R_0} = r$ bei ° abs.				Bemerkungen
			78	20,4	4,2	1,32	1,26
Ag-Sn	Grenzmischkrist.	8,8% Sn	0,900	0,868 <sub>9</sub>	0,864	0,859	—
Ag-As	"	8,8% As	0,69 <sub>2</sub>	0,54 <sub>2</sub>	0,53 <sub>6</sub>	0,539	—
Ag-Bi	"	2,6% Bi	—	—	—	0,867	—
Ag-Sb	"	13,5% Sb	0,981 <sub>4</sub>	0,975 <sub>9</sub>	0,97 <sub>6</sub>	—	0,975
Ag-Sn	"	8,2% Sn	0,994 <sub>3</sub>	0,916	0,915	—	0,916
Ag-Tl I	Eutekt. Leg.	5,7% Tl	0,811 <sub>4</sub>	0,702	0,64 <sub>2</sub>	< 2 · 10 <sup>-6</sup>	—
Ag-Tl II	Mischkristalle	4% Tl	0,856 <sub>9</sub>	0,818 <sub>4</sub>	0,81 <sub>6</sub>	—	0,82 <sub>3</sub>
Ag-Tl III	"	2% Tl	0,76 <sub>2</sub>	0,71 <sub>2</sub>	0,7 <sub>2</sub>	—	0,7 <sub>4</sub>
As-Sb	"	25,6% As	0,64 <sub>2</sub>	0,60 <sub>4</sub>	0,54 <sub>2</sub>	0,54 <sub>2</sub>	—
Cd-Hg	Grenzmischkrist.	19,4% Hg	0,499	—	0,322	0,322	—
Cd-Pb I	Eutekt. Leg.	2,7% Pb	0,249	0,0273	—	—	—
Cd-Pb II	"	1% Pb	0,241	0,023 <sub>6</sub>	—	—	—
Cu-Hg	Grenzmischkrist.	8% Hg	0,42 <sub>23</sub>	0,31 <sub>2</sub>	0,31 <sub>6</sub>	—	—
Cu-Sn	"	5,6% Sn	0,877	0,85 <sub>9</sub>	0,84 <sub>0</sub>	—	0,8 <sub>2</sub>
Fe-Sn	"	5% Sn	0,773	0,745	0,731	—	0,72 <sub>2</sub>
Mg-Pb	"	2% Pb	0,799 <sub>3</sub>	0,761 <sub>2</sub>	0,753	—	0,72 <sub>2</sub>
Mg-Tl	"	6% Tl	0,875	0,84 <sub>2</sub>	0,83 <sub>2</sub>	—	0,80
Ni-Sn	"	6,8% Sn	0,635	0,59 <sub>2</sub>	0,57 <sub>4</sub>	—	0,57
Mo-W	Mischkristalle	25% W	0,397 <sub>9</sub>	0,319 <sub>2</sub>	0,318 <sub>2</sub>	—	—
Mo-Ni	Eutekt. Leg. ?	15% Ni	0,934	0,922	0,913 <sub>2</sub>	—	—
Cu-Si	Grenzmischkrist.	8,6% Si	0,854 <sub>6</sub>	0,838	0,878	—	—
Cd-Tl	Eutekt. Leg.	16,8% Cd	0,300	0,093 <sub>4</sub>	0,088 <sub>2</sub>	< 7 · 10 <sup>-6</sup>	—

{ supraleit.  
bei 2,32° abs.

{ supraleit.  
bei 4,2° abs.

{ supraleit.  
?"  
?

{ supraleit.  
bei 2,30° abs.

Tabelle 7

Widerstand der Ag-Tl-Legierung mit 5,7 Atom-Prozent Tl

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
78	—	0,811 <sub>4</sub>	—
20,4	—	0,702	—
4,23	767,9	0,64 <sub>2</sub>	0,38
2,53	83	0,65 <sub>1</sub>	0,18
2,45	70	0,65 <sub>1</sub>	0,18
2,39	63	0,638	0,18
2,34	57	0,3 <sub>2</sub>	0,18
2,31	53	0,07 <sub>2</sub>	0,18
2,21	43	$6 \cdot 10^{-4}$	0,18
2,20	42	$< 2 \cdot 10^{-5}$	0,18
2,32	54	$< 2 \cdot 10^{-5}$	0,05

 $R_0$  bei 273,16° abs.  $2,19_5 \cdot 10^{-4} \Omega$ 

Tabelle 8

Widerstand der Cd-Pb-Legierung mit 1 Atom-Prozent Pb

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	0,317
78	—	0,241 <sub>2</sub>	—
20,4	—	0,023 <sub>6</sub>	—
7,2	—	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,33
4,25	780,6	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,33
4,25	780,6	$1 \cdot 10^{-4}$	0,13
4,25	780,6	$< 3 \cdot 10^{-5}$	0,060
3,96	600	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,33
3,77	490	$1 \cdot 10^{-4}$	0,33
3,64	420	$6,6 \cdot 10^{-5}$	0,33
3,48	349	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,33
3,38	310	$3,6 \cdot 10^{-5}$	0,33
3,27	268	$1,10^{-5}$	0,33
3,22	250	$< 6 \cdot 10^{-7}$	0,33

 $R_0$  bei 273,16° abs.  $4,00 \cdot 10^{-3} \Omega$ 

leiter eine sehr feine, für den Strom durchgehende Bahn bildete, worüber im einzelnen folgendes zu sagen ist:

Das System Ag-Tl besitzt eine einseitige Löslichkeit von 5,7 Atom-Prozent Tl in Ag. Dieser Grenzmischkristall wurde nun supraleitend (vgl. Tab. 7 und Fig. 8). Aber der Sprungpunkt



Tabelle 9

Widerstand der Cu-Hg-Legierung mit 8 Atom-Prozent Hg

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
78	—	0,422 <sub>2</sub>	—
20,4	—	0,31 <sub>3</sub>	—
4,23	764,6	0,31 <sub>5</sub>	0,010
3,35	300	0,30 <sub>6</sub>	—
3,22	250	0,29 <sub>3</sub>	—
3,05	197	0,27	—
2,88	150	0,239	—
2,63	100	0,20 <sub>3</sub>	—
2,48	75	0,17 <sub>1</sub>	—
2,28	50	0,13 <sub>3</sub>	—
2,00	25	0,076	—
1,83	15	0,04 <sub>3</sub>	—
1,71	10	0,03 <sub>2</sub>	—
1,54	5	0,008 <sub>1</sub>	—
1,43	3	0,001	—
—	—	$< 1 \cdot 10^{-3}$	—
1,26	1,3	0,20	0,10

 $R_0$  bei 273,16° abs.  $1,42_5 \cdot 10^{-4} \Omega$ 

Tabelle 10

Widerstand der Cd-Tl-Legierung mit 16,8 Atom-Prozent Cd

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
78	—	0,300	—
20,4	—	0,093 <sub>4</sub>	—
4,23	768	0,038 <sub>4</sub>	0,178
2,51	80	0,039	0,0508
2,36	60	0,039	0,0508
2,33	55	0,026	0,0508
2,33	55	0,019	0,0508
2,32	54	$< 7 \cdot 10^{-6}$	0,0508

 $R_0$  bei 273,16° abs.  $2,25 \cdot 10^{-4} \Omega$ 

lag ziemlich genau am Sprungpunkt des reinen Tl, was für den Grenzmischkristall keineswegs zu erwarten war. Ferner zeigte sich (vgl. Tab. 7) eine außerordentlich starke Abhängigkeit des Sprungpunktes von der Belastungsstromstärke, wie es

nur bei einem sehr dünnen Metallfaden möglich erscheint. Die Supraleitfähigkeit dürfte daher zweifellos auf reines Tl zu schieben sein. Wurde der Tl-Gehalt unter den des Grenzmischkristalls erniedrigt, so daß er beispielsweise 4 bzw. 2 Atom-Prozent betrug, so trat Supraleitfähigkeit bis herunter zu  $1,26^\circ$  abs. nicht ein. Auch der kleine Wert des Restwiderstandes für den Grenzmischkristall gegenüber dem Restwider-

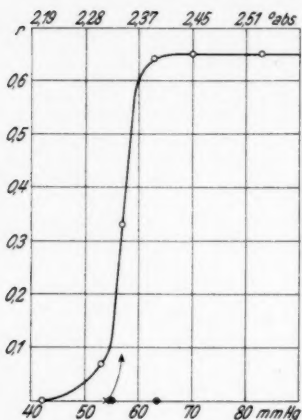


Fig. 8. Sprungkurve von Ag-Tl mit 5,7 Atom-Prozent Tl.

- bei einer Belastungsstromstärke von 0,18 Amp.
- × bei einer Belastungsstromstärke von 0,05 Amp.
- ⊗⊗ Sprungintervall von reinem Thallium

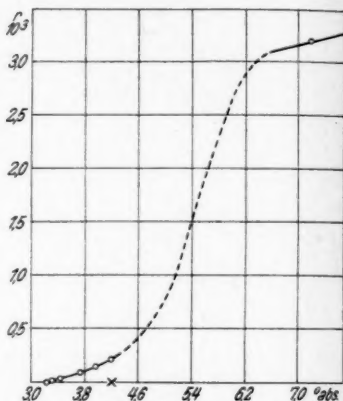


Fig. 9. Sprungkurve von Cd-Pb mit 1 Atom-Prozent Pb.

- bei einer Belastungsstromstärke von 0,33 Amp.
- × supraleitend bei einer Belastungsstromstärke von 0,06 Amp.

stand des Mischkristalls mit 4% Tl zeigt, daß die Legierung mit 5,7 Atom-Prozent Tl schon reines Tl enthält, also kein Grenzmischkristall mehr ist, sondern ein Eutektikum.

Das System Cd-Pb hat eine beiderseitige Löslichkeit, doch scheint bei längerem Lagern bei Zimmertemperatur ein Zerfall des Grenzmischkristalls mit Cd als Grundmetall stattzufinden. Beide Legierungen mit 2,7 und 1 Atom-Prozent Pb waren bei  $4,2^\circ$  abs. supraleitend. Die letztere zeigte (vgl. Fig. 9) eine sehr starke Abhängigkeit von der Belastungsstromstärke. Der Abfall des Widerstandes beginnt auch schon am Sprungpunkt des Pb, wie beobachtet wurde. Genaue Meßpunkte für diesen Abfall wurden indessen erst im Temperatur-

gebiet des flüssigen Heliums aufgenommen. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist auch bei diesen Legierungen die Supraleitfähigkeit auf einen durchgehenden Pb-Faden zu schieben. Da reines Cd noch bei  $1,1^{\circ}$  abs. nicht supraleitend wird, erscheint es völlig unmöglich, daß der Mischkristall mit 1 Atom-Prozent Pb schon bei  $4,2^{\circ}$  abs. Supraleitfähigkeit besitzt.

Die Cu-Hg-Legierung wurde durch Reaktion des Hg bei Gegenwart eines Tropfens  $H_2SO_4$  auf frisch reduziertes Cu-

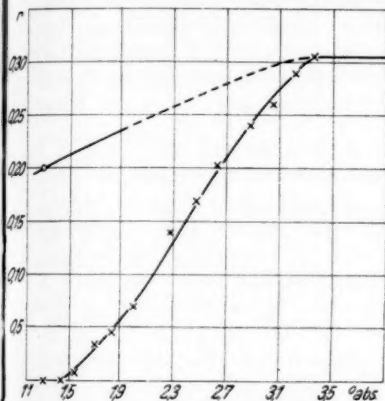


Fig. 10. Sprungkurve von Cu-Hg mit 8 Atom-Prozent Hg.  
× Belastungsstromstärke 0,01 Amp.  
○ " 0,10 "

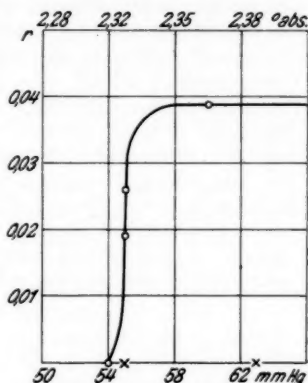


Fig. 11. Sprungkurve von Cd-Tl mit 16,8 Atom-Prozent Cd.  
× × Sprungintervall von reinem Tl

Pulver bei Zimmertemperatur hergestellt. Das feine Pulver wurde gewaschen, getrocknet und gepreßt. Beim Pressen wurde das nicht chemisch gebundene Hg herausgedrückt. Offenbar sind aber doch noch Spuren von freiem Hg in der Legierung geblieben, wodurch sich der Eintritt der Supraleitfähigkeit erklärt. Aus der sehr geringen Dicke der durchgehenden Hg-Fäden erklärt sich der langsame Abfall zur Supraleitfähigkeit und die sehr starke Abhängigkeit von dem Belastungsstrom (vgl. Tab. 9 und Fig. 10). Offenbar wird aber danach der Grenzmischkristall Cu-Hg nicht supraleitend.

Die am Schluß von Tab. 6 aufgeführte Cd-Tl-Legierung mit 16,8 Atom-Prozent Cd wurde untersucht, weil bei einer eutektischen Legierung mit 29 Atom-Prozent Cd in Leiden<sup>1)</sup> ein höherer

1) W. J. de Haas, Edm. v. Aubel u. J. Voogd, Comm. Leiden Nr. 197b.

Sprungpunkt als an reinem Tl (bei  $2,5^\circ$  abs.) festgestellt wurde. Dies erschien nach unseren sonstigen Untersuchungen seltsam, da das System Cd-Tl nur eine einseitige Löslichkeit von Cd in Tl besitzt (International Critical Tables II, S. 430, 1927), so daß eine Erniedrigung des Sprungpunktes durch Zufügen von Cd zu erwarten war. Die von uns untersuchte Legierung wurde in der Tat bei einer etwas unterhalb des Tl-Sprungpunktes liegenden Temperatur supraleitend, wie aus Tab. 10 und Fig. 11 hervorgeht. Das Sprungintervall ist dabei merkwürdig klein, kleiner als bei dem früher von uns untersuchten, allerdings nicht sehr reinen Tl. Vielleicht sind die Leidener Ergebnisse darauf zurückzuführen, daß der Grenz-mischkristall Cd-Tl am eutektischen Punkt in einer feiner verteilten Form vorliegt.

### 5. Widerstand von intermetallischen Verbindungen

Aus vielen Untersuchungen geht hervor, daß die Supraleitfähigkeit stark durch die Kristallform bzw. durch die Kristallstruktur beeinflusst wird. Wir bemühten uns infolgedessen, supraleitende Verbindungsreihen mit gleichartiger Kristallstruktur ausfindig zu machen in der Hoffnung, so vielleicht neue Gesetzmäßigkeiten für den Sprungpunkt zu erhalten. Als Ausgangspunkt dienten uns die Arbeiten von Westgren<sup>1)</sup> und Dehlinger<sup>2)</sup> über intermetallische Ver-

Tabelle 11  
Widerstand von intermetallischen Verbindungen

Verbindung	Kristallstruktur	$R_0$ bei $273,16^\circ$ abs. $\Omega$	$\frac{R}{R_0} = r$ bei $^\circ$ abs.			
			78	20,4	4,2	1,28
$\text{Ag}_5\text{Zn}_3$	$\gamma$	$7,37 \cdot 10^{-4}$	—	0,774 <sub>s</sub>	0,66 <sub>o</sub>	0,57 <sub>i</sub>
$\text{Ag}_5\text{Cd}_3$	$\gamma$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	—	0,43 <sub>s</sub>	0,40 <sub>o</sub>	0,40 <sub>i</sub>
$\text{Ag}_5\text{Hg}_3$	$\gamma$	$1,64 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,584	0,586
$\text{Al}_4\text{Cu}_9$	$\gamma$	$7,86 \cdot 10^{-5}$	0,66 <sub>i</sub>	—	0,66 <sub>s</sub>	0,66 <sub>o</sub>
$\text{Au}_5\text{Cd}_3$	$\gamma$	$2,02 \cdot 10^{-4}$	—	0,581 <sub>i</sub>	0,58 <sub>s</sub>	0,57 <sub>o</sub>
$\text{Au}_5\text{Zn}_3$	$\gamma$	$4,5_6 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,80 <sub>o</sub>	0,80 <sub>i</sub>
$\text{Ag}_3\text{Al}$	—	$1,5_3 \cdot 10^{-4}$	0,90 <sub>o</sub>	—	0,87 <sub>s</sub>	0,85 <sub>i</sub>
$\text{Ag}_3\text{Sb}$	$s$	$8,58 \cdot 10^{-4}$	—	0,677	0,58 <sub>o</sub>	0,69
$\text{AgZn}_3$	$s$	$2,2_4 \cdot 10^{-4}$	0,75 <sub>o</sub>	—	0,54	0,54
$\text{Au}_3\text{Hg}$	$s$	$3,90 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,56	0,43 <sub>s</sub>
$\text{CuZn}_3$	$s$	$9,87 \cdot 10^{-5}$	0,53 <sub>s</sub>	—	0,3 <sub>i</sub>	0,3 <sub>o</sub>
$\text{Al}_3\text{Mg}_2$	—	$2,95 \cdot 10^{-4}$	0,39 <sub>s</sub>	0,29 <sub>o</sub>	0,309	0,31 <sub>i</sub>
$\text{Cu}_3\text{Si}$	—	$3,15_1 \cdot 10^{-4}$	0,768 <sub>s</sub>	0,678 <sub>i</sub>	0,651	0,65

1) A. Westgren, Metallwirtschaft 9. S. 919. 1930.

2) U. Dehlinger, Ztschr. f. Elektrochem. 38. S. 148. 1932.

bindungen mit einheitlicher Kristallstruktur. Leider waren alle unsere Bemühungen vergeblich. Sämtliche von uns untersuchten intermetallischen Verbindungen einheitlicher Kristallstruktur wurden nicht supraleitend, auch diejenigen, die den Supraleiter Hg als Komponente enthielten. Die Ergebnisse unserer Widerstandsmessungen sind in Tab. 11 wiedergegeben.

Die Temperung zur Herstellung der Verbindung wurde so gut als möglich vorgenommen. Bei allen untersuchten Proben war trotzdem der Widerstandsabfall mit sinkender Temperatur gering. Offenbar hat man es danach nicht mit einheitlichen Verbindungen zu tun, sondern es werden in ihnen noch Atome der reinen Komponenten gelöst sein.

### 6. Widerstand von Arseniden

Nach den Untersuchungen in Toronto, die wir allerdings nicht bestätigen konnten (vgl. unter 2.), wird eine Pb-As-Legierung bei einer höheren Temperatur supraleitend als reines Pb. Wir untersuchten deshalb eine Reihe von Arseniden, deren andere Komponente ein Nichtsupraleiter war, um festzustellen, ob unter derartigen Arseniden Supraleiter aufzufinden sind. Dies trat aber in keinem der untersuchten Fälle ein. Die Ergebnisse enthält Tab. 12.

Tabelle 12  
Widerstand von Arseniden

Arsenide	$R_0$ bei 273,16° abs. $\Omega$	$\frac{R}{R_0} = r$ bei ° abs.			
		78	20,4	4,2	1,30
Cu <sub>3</sub> As	$1,83 \cdot 10^{-3}$	0,438	0,31 <sub>3</sub>	0,28 <sub>7</sub>	0,28 <sub>6</sub>
Fe <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	$1,40_4 \cdot 10^{-3}$	0,841 <sub>2</sub>	0,29 <sub>3</sub>	0,26 <sub>6</sub>	0,26 <sub>3</sub>
NiAs	$2,80 \cdot 10^{-4}$	0,32 <sub>9</sub>	0,11 <sub>7</sub>	0,10 <sub>6</sub>	0,096 <sub>4</sub>
MoAs <sub>2</sub>	$7,60 \cdot 10^{-3}$	0,354	0,23 <sub>2</sub>	0,23 <sub>6</sub>	0,23 <sub>3</sub>

### 7. Widerstand von einigen Wolframbronzen

Von Dr. Friederich (Osram-Gesellschaft) erhielten wir eine Reihe von Wolframbronzen, die zum Teil gute metallische Leitfähigkeit besitzen. Sie sind im wesentlichen aus Oxyden der Komponenten zusammengesetzt. Von den drei untersuchten Wolframbronzen (Tab. 13) weist nur die Ka-W-Bronze einen Widerstandsabfall beim Herabgehen zu tiefen Temperaturen auf. Aber auch sie wird ebenso wie die beiden anderen Bronzen bis herunter zu 1,3° abs. nicht supraleitend.

Tabelle 13  
Widerstand von Wolframbronzen

Bronze	$R_0$ bei 273,16° abs. $\Omega$	$\frac{R}{R_0} = r$ bei ° abs.			
		78	20,4	4,2	1,32
Rb-W-Bronze	5,45	1,22 <sub>6</sub>	1,22 <sub>8</sub>	1,11	2,0
Li-W- „	6,65 · 10 <sup>-2</sup>	—	—	1,3 <sub>6</sub>	1,6 <sub>2</sub>
K-W- „	5,71 <sub>2</sub> · 10 <sup>-1</sup>	0,408 <sub>5</sub>	—	0,24	0,24

## 8. Widerstand von Oxyden

Von Dr. Noddack wurde uns freundlicherweise niederes Niobiumoxyd NbO in Pulverform zur Verfügung gestellt, das Nb und O genau im Verhältnis 1:1 enthielt. Da Nb selbst,

Tabelle 14  
Widerstand von NbO

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	0,0082
78	—	0,940	0,011
20,40	—	0,933	0,011
4,23	765,6	0,18	8 · 10 <sup>-4</sup>
4,23	765,6	0,119	8 · 10 <sup>-5</sup>
4,23	765,6	0,088 <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-5</sup>
3,96	600	0,078 <sub>8</sub>	2 · 10 <sup>-5</sup>
3,96	600	0,097 <sub>7</sub>	8,2 · 10 <sup>-5</sup>
3,79	510	8,5 · 10 <sup>-2</sup>	8,2 · 10 <sup>-5</sup>
3,79	510	6,2 · 10 <sup>-2</sup>	2,1 · 10 <sup>-5</sup>
3,62	410	5,5 · 10 <sup>-2</sup>	2,1 · 10 <sup>-5</sup>
3,62	410	6,98 · 10 <sup>-2</sup>	8,2 · 10 <sup>-5</sup>
3,35	300	5,52 · 10 <sup>-2</sup>	8,2 · 10 <sup>-5</sup>
3,35	300	3,6 <sub>1</sub> · 10 <sup>-2</sup>	2,1 · 10 <sup>-5</sup>
3,06	200	2,3 <sub>6</sub> · 10 <sup>-2</sup>	2,1 · 10 <sup>-5</sup>
3,06	200	3,4 <sub>2</sub> · 10 <sup>-2</sup>	8,2 · 10 <sup>-5</sup>
2,63	100	2,1 <sub>8</sub> · 10 <sup>-2</sup>	8,2 · 10 <sup>-5</sup>
2,63	100	9,4 · 10 <sup>-3</sup>	2,1 · 10 <sup>-5</sup>
2,37	60	1,4 · 10 <sup>-2</sup>	8,2 · 10 <sup>-5</sup>
2,28	50	4 · 10 <sup>-3</sup>	2,1 · 10 <sup>-5</sup>
2,28	50	1,0 · 10 <sup>-2</sup>	8,2 · 10 <sup>-5</sup>
2,07	30	6,8 · 10 <sup>-3</sup>	8,2 · 10 <sup>-5</sup>
2,07	30	4 · 10 <sup>-3</sup>	2,1 · 10 <sup>-5</sup>
1,83	15	2,7 · 10 <sup>-3</sup>	2,1 · 10 <sup>-5</sup>
1,83	15	3 · 10 <sup>-3</sup>	8,2 · 10 <sup>-5</sup>
1,68	9	1,4 · 10 <sup>-3</sup>	8,2 · 10 <sup>-5</sup>
1,54	5	< 3 · 10 <sup>-5</sup>	8,2 · 10 <sup>-5</sup>

$R_0$  bei 273,16° abs. 4,02 · 10<sup>-1</sup>  $\Omega$

sowie Niobiumcarbid supraleitend wird, schien es interessant, auch NbO auf Supraleitfähigkeit hin zu untersuchen. Aus dem schwarzen Pulver wurde ein Preßkörper hergestellt. Das so erhaltene Stäbchen zeigte beim Herabgehen zu tiefen Temperaturen einen starken Widerstandsabfall (Tab. 14) und wurde bei etwa  $1,5^\circ$  abs. supraleitend (Tab. 14 und Fig. 12). Wir sind aber der festen

Meinung, daß diese Supraleitfähigkeit doch auf Spuren von beigemengtem reinen Nb zurückzuführen ist; denn der Abfall zur Supraleitfähigkeit erfolgte außerordentlich langsam, und es ist eine sehr starke Abhängigkeit von der Belastungsstromstärke vorhanden, beides Anzeichen, daß der Supraleiter nur in sehr feinen durchgehenden Fäden vorhanden ist. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß das Pulver kein einheitliches Oxyd ist, so daß trotz des stöchiometrischen Verhältnisses 1:1

freies Nb in ihm enthalten sein kann. Ähnliche Verhältnisse liegen, wie weiter unten dargelegt ist, bei  $Pb_2O$  vor.

Auch bei  $SnO$ , das weiter untersucht wurde, halten wir es für höchst wahrscheinlich, daß die auftretende Supraleitfähigkeit auf Spuren von reinem Sn beruht. Das  $SnO$  wurde dargestellt, indem eine Aufschlammung von  $Sn(OH)_2$  längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Es fällt ein schwarzer Niederschlag aus, der bei  $400^\circ C$  im Vakuum getrocknet, sodann gepreßt und teilweise gesintert wurde. Die Ergebnisse unserer Widerstandsmessungen enthalten die Ta-

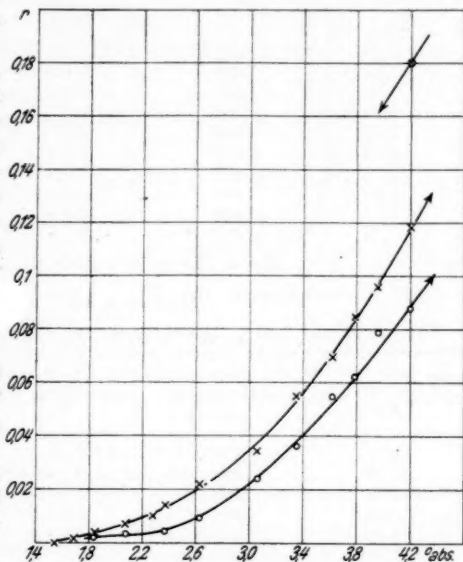


Fig. 12. Sprungkurve von NbO

⊗ Belastungsstromstärke  $8 \cdot 10^{-4}$  Amp.  
 x "  $8 \cdot 10^{-5}$  " "  
 o "  $2 \cdot 10^{-5}$  " "

Tabelle 15  
Widerstand von SnO 1

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
78	—	0,360	0,01
20,4	—	0,19	—
4,23	761,8	0,165	0,0040
3,84	529	0,164	—
3,81	512	0,125	—
3,79	502	0,055	—
3,77	490	0,011	—
3,75	478	$1,9 \cdot 10^{-3}$	—
3,74	472	$1,3_0 \cdot 10^{-4}$	—
3,73	466	$4,8 \cdot 10^{-5}$	—
3,72	460	$2,5 \cdot 10^{-5}$	—
3,70	450	$< 5 \cdot 10^{-6}$	—

 $R_0$  bei 273,16° abs.  $3,90 \cdot 10^{-3} \Omega$ Tabelle 16  
Widerstand von SnO 2, Abhängigkeit von der Belastungsstromstärke

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
4,26	784,7	0,18 <sub>2</sub>	0,01
3,78	494	$< 1 \cdot 10^{-6}$	0,01
3,78	494	$1 \cdot 10^{-6}$	0,03
3,78	494	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,04
3,78	494	$6,1 \cdot 10^{-4}$	0,05
3,78	494	$2,0_8 \cdot 10^{-3}$	0,07
3,78	494	$5,3 \cdot 10^{-2}$	0,10

 $R_0$  bei 273,16° abs.  $1,80 \cdot 10^{-2} \Omega$ 

bellen 15 und 16, sowie Fig. 13. Merkwürdig ist, daß der Sprung zur Supraleitfähigkeit anscheinend bei einer etwas höheren Temperatur als bei reinem Sn eintritt. Nach Tab. 16 ist eine sehr starke Abhängigkeit von der Belastungsstromstärke vorhanden, die wieder auf sehr dünne supraleitende Fäden hindeutet. Da es sich um gepreßtes Pulver handelt, kann die Abhängigkeit von der Stromstärke allerdings auch auf Übergangsstellen im Preßkörper beruhen, so daß es immerhin nicht ganz ausgeschlossen ist, daß das SnO selbst supraleitend wird. Der Restwiderstand vor dem Sprung ist verhältnismäßig groß.

Ein Gemenge von SnO und SnO<sub>2</sub>, das der Zusammensetzung Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tab. 18) entspricht und längere Zeit gesintert



wurde, wurde bis herunter zu  $1,3^\circ$  abs. nicht supraleitend.  $\text{SnO}_2$  selbst ist nicht leitend und wird nicht supraleitend.

Das untersuchte  $\text{Pb}_2\text{O}$  (Tab. 17) wurde durch Erhitzen von Bleioxalat im Hochvakuum bei  $250^\circ \text{C}$  als schwarzes, Sauerstoff empfindliches Pulver gewonnen. Nach röntgenographischen und mikroskopischen Untersuchungen von Le Blanc und Eberius<sup>1)</sup> besteht  $\text{Pb}_2\text{O}$  aus einem Gemisch von  $\text{PbO}$  und  $\text{Pb}$ . Hiernach wäre zu erwarten, daß  $\text{Pb}_2\text{O}$  am Sprungpunkt des  $\text{Pb}$  supraleitend wird, sofern das  $\text{Pb}$  eine durchgehende Strombahn bildet.

Von den beiden untersuchten  $\text{Pb}_2\text{O}$ -Proben wurde die eine bis herunter zu  $1,3^\circ$  abs. nicht supraleitend. Die zweite war dagegen bei  $4,2^\circ$  abs. supraleitend. Durch Behandeln mit Essig-

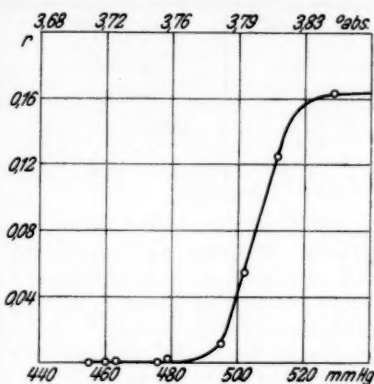


Fig. 13. Sprungkurve von  $\text{SnO}_1$

Tabelle 17  
Widerstand von Bleioxyden

Oxyde	$R_0$ bei $273,16^\circ \text{ abs.}$ $\Omega$	$R/R_0$ bei $^\circ \text{ abs.}$				Belastungs- stromstärke Amp.
		78	20,4	4,2	1,3	
$\text{Pb}$ (aus $\text{Pb}_2\text{O}$ )	$8,41 \cdot 10^{-4}$	0,268	0,047 <sub>5</sub>	$< 2 \cdot 10^{-6}$	—	0,51
$\text{Pb}_2\text{O I}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	0,301	0,104	0,06 <sub>8</sub>	0,06 <sub>8</sub>	0,07
$\text{Pb}_2\text{O II}$	$4,75 \cdot 10^{-3}$	—	0,090 <sub>2</sub>	$< 2 \cdot 10^{-6}$	—	0,13
$\text{PbO}_2$	$2,50$	0,99	0,96	—	—	—
	$1,66 \cdot 10^{-3}$	1,05	—	1,07	1,07 <sub>5</sub>	0,01

säure konnte aus einer solchen  $\text{Pb}_2\text{O}$ -Probe das  $\text{PbO}$  herausgelöst werden. Der schwammige Rückstand allein wurde gewaschen, getrocknet und gepreßt und war ebenfalls bei  $4,2^\circ$  abs. supraleitend, so daß die Feststellungen von Le Blanc und Eberius durch unsere Untersuchungen bestätigt werden.

1) M. Le Blanc u. E. Eberius, Ztschr. f. phys. Chem. A **160**. S. 69. 1932; **160**. S. 130. 1932.

Tabelle 18  
Widerstand von Oxyden

Oxyd	$R_0$ bei 273,16° abs. $\Omega$	$\frac{R}{R_0} = r$ bei ° abs.			
		78	20,4	4,2	1,30
Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,97 · 10 <sup>-3</sup>	0,96	0,95 <sub>0</sub>	0,94 <sub>3</sub>	0,95 <sub>3</sub>
MoO <sub>3</sub>	1,46	1,26	—	1,19	1,18
SnO <sub>2</sub>	33,9	—	—	3,68	2,70
(SnO + SnO <sub>2</sub> )					

PbO<sub>2</sub> (Tab. 17) wird bis herunter zu 1,3° abs. nicht supra-leitend. Wie bei SnO wurde auch bei PbO<sub>2</sub> so verfahren, daß es erst nach Abkühlung auf 78° abs. mit Strom belastet wurde, damit eine elektrolytische Leitung, die in höheren Temperaturen möglich erscheint, vor den Messungen in tiefen Temperaturen vermieden wurde. Der Wert bei 0° C wurde nach diesen Messungen durch eine kurz dauernde Messung bestimmt.

PbO und Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sind in tiefen Temperaturen völlig nicht-leitend.

Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie MoO<sub>3</sub> werden beide bis herunter zu 1,3° abs. nicht supraleitend und weisen keinen Widerstandsabfall auf (Tab. 18).

#### 9. Widerstand von Sulfiden, Seleniden und Telluriden

Nachdem von Meissner<sup>1)</sup> an CuS Supraleitfähigkeit bei 1,6° abs. festgestellt worden war, wurde von Mc Lennan, Allen und Wilhelm<sup>2)</sup> in Toronto PbS untersucht und an einer Probe, die zufällig vorhanden war, bei 4,1° abs. Supraleitfähigkeit gefunden. Wir haben daraufhin die Frage, ob PbS supraleitend wird, eingehend an verschiedenen Proben geprüft, die teilweise selbst hergestellt wurden. Eine erste Probe war von de Haën bezogen und von ihm als geschmolzen und doppelt gereinigt bezeichnet. Der Widerstand dieser Probe fiel etwa am Sprungpunkt des Pb auf einen kleinen Betrag ab (Tab. 19, PbS 1). Der Restwiderstand blieb bis zu den tiefsten Temperaturen bestehen. Der Widerstandsabfall war danach zweifellos durch reines Pb hervorgerufen, das, wie der Restwiderstand zeigte, keine völlig durchgehende Strombahn bildete.

1) W. Meißner, *Ztschr. f. Phys.* **58**. S. 570. 1929.

2) J. C. Mc Lennan, J. F. Allen u. J. O. Wilhelm, *Trans. Roy. Soc. Canada* **24**. III. 1930.

Tabelle 19

Widerstand von Bleisulfid 1, 2 und 3

Temperatur ° abs.	PbS 1		PbS 2		PbS 3	
	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke in Amp.	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke in Amp.	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke in Amp.
273,16	1		1		1	
78	0,271	0,06	1,78	$3 \cdot 10^{-3}$	$6,73 \cdot 10^{-3}$	0,08
20,4	0,138	0,25	—		$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,08
~ 7,2	0,094 } 0,011 }	Sprung				
4,22			2,97	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	0,013
4,14	0,007 <sub>7</sub>	0,25				
1,33	0,005 <sub>8</sub>	0,12				
1,30			2,97	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	0,013

 $R_0$  von PbS 1 bei 273,16° abs.  $2,49 \cdot 10^{-3} \Omega$  $R_0$  „ PbS 2 „ 273,16° „  $9,00 \Omega$  $R_0$  „ PbS 3 „ 273,16° „  $1,51_8 \cdot 10^{-3} \Omega$ 

Eine zweite Probe stellten wir selbst durch Einwirkung von reinem Schwefeldampf auf einen Pb-Draht her, ähnlich wie CuS von Fischbeck und Dorner<sup>1)</sup> gewonnen wurde. Es entstand ein graublauer Hohlzylinder, der bis herunter zu 1,3° abs. einen stetigen Widerstandsanstieg aufwies (Tab. 19, PbS 2). Worauf dieser Widerstandsanstieg beruht, ob auf in dem Pb gelösten Schwefel oder auf anderen Umständen, haben wir nicht näher untersucht.

Drittens wurde PbS aus einer Lösung von Bleiacetat durch Fällung mit H<sub>2</sub>S gewonnen. Der schwarze Niederschlag wurde zur Beseitigung von freiem Schwefel mit CS<sub>2</sub> gewaschen und getrocknet. Das so gewonnene schwarze Pulver wurde auf dreierlei verschiedene Art behandelt. Eine 1. Probe wurde zu einem Stäbchen gepreßt und bei 400° C gesintert. Sie wies beim Herabgehen zu tiefen Temperaturen einen starken Widerstandsanstieg auf.

Eine 2. Probe wurde geschmolzen, bei etwa 1100° C verdampft und auf Porzellan niedergeschlagen. Das so gewonnene kompakte Stäbchen wurde oberhalb 4,2° abs. supraleitend; doch wurde die Supraleitfähigkeit bei 4,2° durch geringe Erhöhung der Belastungsstromstärke aufgehoben, was nur verständlich ist, wenn die Supraleitfähigkeit durch einen dünnen Pb-Faden

1) K. Fischbeck u. O. Dorner, Ztschr. f. anorg. Chem. 181. S. 372. 1929.

bedingt wurde. Offenbar war beim Schmelzen und Verdampfen eine teilweise Zersetzung des PbS eingetreten.

Schließlich wurde eine Probe des gewonnenen Pulvers möglichst rasch geschmolzen und sofort durch Abkühlen auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Das so gewonnene kompakte PbS wurde noch bei  $400^{\circ}\text{C}$  getempert. Diese Probe verhielt

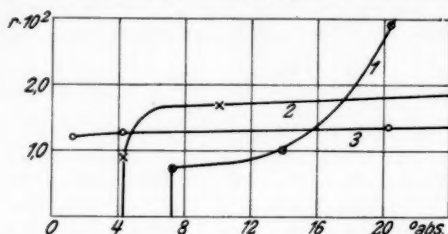


Fig. 14. 1. Widerstand von reinem Pb, 2. Widerstand von PbS nach Messungen in Toronto, 3. Widerstand von PbS 3 nach Messungen in Charlottenburg in Temperaturen unterhalb  $20,4^{\circ}\text{abs}$ .

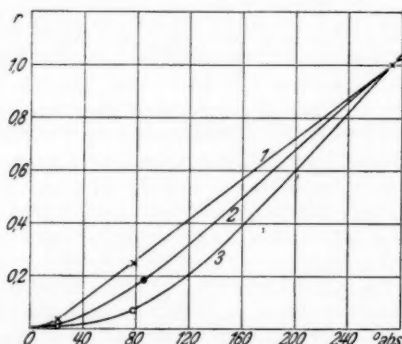


Fig. 15. 1. Widerstand von reinem Pb, 2. Widerstand von PbS nach Messungen in Toronto, 3. Widerstand von PbS 3 nach Messungen in Charlottenburg zwischen  $20,4^{\circ}$  und  $273,2^{\circ}\text{abs}$ .

sich nun durchaus metallisch, indem sie beim Heruntergehen zu tiefen Temperaturen einen starken Widerstandsabfall aufwies (Tab. 19, PbS 3). Es zeigte sich jedoch bis herunter zu  $1,3^{\circ}\text{abs}$  keinerlei Andeutung zur Supraleitfähigkeit. Hiernach wird man sagen müssen, daß reines PbS bis herunter zu  $1,3^{\circ}\text{abs}$  nicht supraleitend wird und daß die Supraleitfähigkeit anderer untersuchter Proben auf einen geringen Pb-Gehalt zu schieben ist.

In Fig. 14 und 15 ist noch der Widerstandsabfall für das in Toronto untersuchte PbS und für unser reinstes PbS 3 dargestellt. Man sieht aus Fig. 15, daß das reine PbS 3 einen viel steileren Widerstandsabfall als reines Pb hat, also eine höhere charakteristische Temperatur als reines Pb. Die Kurve für das in Toronto untersuchte PbS liegt zwischen der für reines Pb und der für reines PbS, offenbar wegen geringer Beimengung an Pb. Aus Fig. 14 ist zu ersehen, daß unser reines PbS 3 einen etwas höheren Restwiderstand als das reine Pb besitzt, aber einen etwas geringeren als das in Toronto untersuchte PbS.

Außer CuS und PbS haben wir noch eine Reihe anderer Sulfide untersucht, die in Tab. 20 zusammengestellt sind. Ein Teil derselben, die an letzter Stelle aufgeführt sind, sind bei

Tabelle 20  
Widerstand von Sulfiden

Sulfide	Vor- behandlung	$R^0$ bei 273,16° abs. $\Omega$	$\frac{R}{R_0} = r$ bei ° abs.			
			78	20,4	4,2	1,3
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	gesintert	2,91 <sub>1</sub>	1,36	1,39	1,37	1,37
	geschmolzen	$1,17 \cdot 10^{-2}$	0,66	0,58	—	—
	"	$5,63 \cdot 10^{-3}$	0,805	—	—	—
NiS	gesintert	$4,00 \cdot 10^{-3}$	2,4 <sub>1</sub>	1,9 <sub>3</sub>	—	—
HgS	gepreßt	0,40 <sub>1</sub>	1,36	2,52	—	—
Tl <sub>2</sub> S	gesintert	—	$R > 10^5 \Omega$			
FeS	"	—				
W <sub>2</sub> S	"	—				
Mo <sub>2</sub> S	"	—				
Ag <sub>2</sub> S	"	—				

78° abs. völlig nichtleitend. Ein anderer Teil, nämlich NiS und HgS, zeigt beim Heruntergehen zu tiefen Temperaturen einen Widerstandsanstieg. Es mag dies daran liegen, daß diese Proben nur gesintert bzw. nur gepreßt waren. Bei HgS ist aber ein anderes Verfahren wegen der Umwandlung in die rote nichtleitende Modifikation zum mindesten äußerst schwierig. Auch NiS zersetzt sich beim Schmelzen.

Die geschmolzene Probe von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Tab. 20) weist zwar einen Widerstandsabfall auf, besitzt aber bei 20,4° abs. noch einen sehr hohen  $r$ -Wert.

Weiter wurde noch eine Reihe von Seleniden und Telluriden untersucht, um festzustellen, ob sich unter ihnen Supraleiter befinden. Die Ergebnisse sind in Tab. 21 und 22 zu-

Tabelle 21

Widerstand von Seleniden

Selenide	Vor- behandlung	$R_0$ bei 273,16° abs. $\Omega$	$\frac{R}{R_0} = r$ bei ° abs.			
			78	20,4	4,2	1,26
PbSe	geschmolzen	$1,98 \cdot 10^{-2}$	0,304	—	0,195	0,21 <sub>2</sub>
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	„	$1,85 \cdot 10^{-2}$	0,329	0,204	—	—
	„	$3,60 \cdot 10^{-3}$	0,634	—	0,64	0,64
CuSe	„	$7,20 \cdot 10^{-3}$	0,60 <sub>4</sub>	0,55 <sub>4</sub>	—	—
	gesintert	$2,35_6 \cdot 10^{-3}$	0,307 <sub>2</sub>	0,11	—	—
	geschmolzen	$2,28 \cdot 10^{-3}$	0,49 <sub>6</sub>	0,33 <sub>9</sub>	0,44	0,52
Ag <sub>2</sub> Se	gesintert	$6,55 \cdot 10^{-4}$	0,66	0,44	—	—
	„	6,97 <sub>6</sub>	1,04	0,645	—	—
WSe <sub>2</sub>	geschmolzen	$3,45 \cdot 10^{-3}$	0,56	—	—	—
MoSe <sub>2</sub>			$R > 10^5 \Omega$			

Tabelle 22

Widerstand von Telluriden

Telluride	Vor- behandlung	$R_0$ bei 273,16° abs. $\Omega$	$\frac{R}{R_0} = r$ bei ° abs.			
			78	20,4	4,2	1,26
CuTe	geschmolzen	$7,90 \cdot 10^{-4}$	0,496	0,286	—	—
	getempert	$4,90 \cdot 10^{-3}$	0,418	0,296	—	—
	bei 400°	$7,4 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,23	0,24
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	geschmolzen	5,72	0,405	—	0,238	0,238
	getempert	$5,80 \cdot 10^{-3}$	0,235	0,107	—	—

sammengefaßt. Man sieht, daß diese Verbindungen teilweise einen Widerstandsabfall aufweisen, jedoch alle noch einen beträchtlichen Restwiderstand besitzen. Keine von ihnen wurde bis herunter zu 1,26° abs. supraleitend. Es scheint sehr schwer zu sein, in reproduzierbarer Weise einheitliche Selenide und Telluride herzustellen. Unsere Selenide wurden sämtlich durch Einwirkung von Selendampf auf das reine Metall hergestellt. Die Reaktion ging erst bei Temperaturen von etwa 400° C vor sich. Sämtliche Proben waren noch stark selenhaltig. Der Überschuß an Selen wurde durch Erwärmen der Proben im Vakuum nach Möglichkeit entfernt.

Die Telluride wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Vakuum hergestellt. Ein Teil von ihnen wurde bei 400° C im Vakuum getempert.

## Zusammenfassung

Zur Vervollständigung der Untersuchungen über das Auftreten der Supraleitfähigkeit wurde der Widerstand von Metallen, Legierungen und Verbindungen in tiefen Temperaturen untersucht. — Sehr reines Nb ist bei  $9,2^{\circ}$  abs. supraleitend, hat also bei weitem den höchsten Sprungpunkt von den bisher aufgefundenen supraleitenden reinen Metallen. — Pb-As-Legierungen stellen heterogene Gemenge dar und werden am Sprungpunkt des Pb supraleitend, sofern noch eine für den Strom durchgehende Pb-Bahn vorhanden ist. — Mo-C-Legierungen mit 42—58 Atom-Prozent C haben den gleichen Sprungpunkt von etwa  $8,5^{\circ}$  abs., wonach es sich in diesem Gebiet um eutektische Legierungen handelt. Unterhalb 42 Atom-Prozent C scheint eine einheitliche Phase (Mischkristalle?) vorhanden zu sein. — Die extrapolatorische Bestimmung von Sprungpunkten durch Beifügen eines Supraleiters zu dem Nichtsupraleiter und Extrapolieren der bei verschiedenem Gehalt am Supraleiter gewonnenen Sprungpunkte scheitert in den meisten Fällen daran, daß die Grenzmischkristalle bei so niedrigem Prozentgehalt des Supraleiters liegen, daß Supraleitfähigkeit der Mischkristalle bei den uns erreichbaren Temperaturen nicht eintritt. — Eine größere Zahl von Verbindungen mit einheitlicher Kristallstruktur ( $\epsilon$ - und  $\gamma$ -Struktur nach Westgren) wies bis herunter zu  $1,3^{\circ}$  abs. keine Supraleitfähigkeit auf. — Auch unter einer größeren Zahl von Arseniden und Wolframbronzen wurden keine Supraleiter festgestellt. — Die Supraleitfähigkeit, die an NbO und SnO festgestellt wurde, ist vermutlich auf einen geringen Gehalt an freiem Nb bzw. freiem Sn zurückzuführen. Eine Reihe anderer untersuchter Oxyde wurde nicht supraleitend. Aus unseren Untersuchungen konnte geschlossen werden, daß  $Pb_2O$  aus Pb und PbO zusammengesetzt ist. — Während früher an CuS Supraleitfähigkeit festgestellt wurde, konnten keine anderen supraleitenden Sulfide aufgefunden werden. Auch PbS, an dem in Toronto Supraleitfähigkeit festgestellt wurde, wird in sehr reinem, Pb-freien Zustande nicht supraleitend. — Unter einer größeren Zahl von Seleniden und Telluriden wurden keine Supraleiter bis herunter zu  $1,26^{\circ}$  abs. aufgefunden.

Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen 20. Mai 1933)

**Der Erstarrungspunkt von Iridium<sup>1)</sup>****Von F. Henning und H. T. Wensel**(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt  
und dem Bureau of Standards)

(Mit 1 Figur)

Übersicht. Im roten Licht wurde das Helligkeitsverhältnis zwischen einem schwarzen Körper, der in erstarrendes Iridium eingetaucht ist, und einem gleichartigen schwarzen Körper, der in erstarrendes Gold eingetaucht ist, sowohl unmittelbar als auch mittelbar bestimmt. Die mittelbare Methode beruht auf der Bestimmung des Helligkeitsverhältnisses bei den Erstarrungspunkten von Iridium und Platin und der Berechnung des Ergebnisses aus dem früher bestimmten Verhältnis von Platin zu Gold. Beide Methoden führten innerhalb der Beobachtungsfehler zu demselben Wert für das Helligkeitsverhältnis Iridium zu Gold, das sich bei der Wellenlänge  $0,652 \mu$  zu 4380 ergab. Hiernach folgt für die Erstarrungstemperatur des Iridiums in der internationalen Temperaturskala  $t = 2454^\circ$ .

**1. Einleitung**

Wenn man den Erstarrungs- oder Schmelzpunkt eines reinen Metalles mit großer Genauigkeit bestimmt, so ist eines der Ziele gewöhnlich die genauere Festlegung der Temperatur-

1) Die Untersuchung wurde im Bureau of Standards ausgeführt, wo der zuerst genannte Verfasser während der Monate April und Mai 1931 als Gast arbeitete. Da die Versuchseinrichtungen bereit standen, konnten in dieser Zeit die hauptsächlichsten Messungen durchgeführt werden. Ergänzungen wurden von dem an zweiter Stelle genannten Verfasser allein vorgenommen. Während der ganzen Untersuchung leisteten die Herren W. F. Roeser und F. R. Caldwell vom Bureau of Standards wertvolle Hilfe und zwar sowohl bei der Vorbereitung der Versuche als auch bei den Messungen.

Die Veröffentlichung dieser Arbeit, welche zugleich im Bureau of Standards Journal of Research erscheint, wurde zurückgehalten, bis die vollständige Analyse des verwendeten Iridiums vorlag. Sie ist nach der chemischen und der spektroskopischen Methode von Herrn Edward Wichers im Bureau of Standards ausgeführt und hat ergeben, daß das Iridium beim Abschluß der Untersuchung über den Erstarrungspunkt insgesamt weniger als 0,01% an metallischen Verunreinigungen enthielt. Der Bericht über die Analyse, der hier nicht wiedergegeben wird, erscheint im Journal of Research.



skala, da jeder gut bekannte Fixpunkt zur Prüfung von Temperaturmeßeinrichtungen von Bedeutung ist. Bei der vorliegenden Untersuchung war dieser Gesichtspunkt aber von untergeordneter Bedeutung. Der hohe Preis des Metalles, die Schwierigkeiten, es ausreichend zu reinigen und in geeigneter Weise zu schmelzen, verhindern seine Anwendung für einen sekundären thermometrischen Fixpunkt außer in ganz besonderen Fällen. In der Tat würden die genannten Umstände die bei dieser Untersuchung aufgewendete Mühe kaum gerechtfertigt haben, wenn die Ergebnisse nicht zugleich für die Messungen auf anderen Gebieten von grundlegender Bedeutung wären.

Die Farbtemperaturskalen der verschiedenen Laboratorien sind nicht genügend sichergestellt und man ist nur unzureichend darüber unterrichtet, wieweit diese Skalen übereinstimmen. Im Bureau of Standards besteht der Plan, eine Farbtemperaturskala auf die Farbe schwarzer Körper zu gründen, deren Temperatur bei den Erstarrungspunkten von Platin, Rhodium und Iridium konstant gehalten werden. Aus diesem Grunde ist es wichtig, genaue Werte für die Temperatur der Fixpunkte zu kennen.

In erster Linie aber wurde diese Arbeit durchgeführt, um neue Daten für die Sicherstellung der photometrischen Grundmaße zu gewinnen. Wenn die Helligkeit einer Kohlenfadenlampe, die bei der Farbtemperatur des Platinpunktes brennt, verglichen wird mit der Helligkeit eines schwarzen Körpers, der in erstarrendes Platin taucht, und wenn die Helligkeit einer Wolframfadenlampe, die bei der Farbtemperatur des Iridiumpunktes brennt, verglichen wird mit der Helligkeit eines schwarzen Körpers, der in erstarrendes Iridium eingetaucht ist, dann kann das Verhältnis der Kerzenstärken dieser beiden Lampen aus der Temperatur der beiden schwarzen Körper berechnet werden. Damit ist eine Methode gewonnen, um zwei photometrische Normallampen von sehr verschiedener Farbtemperatur miteinander zu vergleichen, ohne auf die Schwierigkeiten zu stoßen, die bei der unmittelbaren Helligkeitsvergleichung von Lichtquellen verschiedener Farbe stets vorhanden sind.

## 2. Frühere Arbeiten

Während der letzten 25 Jahre ist fast allgemein der Wert  $2350^{\circ}\text{C}$  für die Schmelztemperatur des Iridiums angenommen worden. Er erscheint in fast allen Tabellen über Schmelzpunkte, so z. B. in den Tabellen von Landolt und Börnstein und in den International Critical Tables, wo man

zugleich erkennt, daß der Wert nur auf etwa  $100^\circ$  genau ist. Nachdem die vorliegende Untersuchung einen um  $100^\circ$  höheren Wert ergeben hat, als bisher angenommen wurde, hat eine kritische Betrachtung der vorliegenden Literatur dazu geführt, daß man aus den früheren Messungen den Iridiumschmelzpunkt zu  $2435^\circ \text{C}$  mit einer Unsicherheit von 25 bis  $30^\circ \text{C}$  ableiten muß. Deshalb mag es erlaubt sein, die früheren Untersuchungen hier etwas ausführlicher zu besprechen, als es sonst üblich ist.

Die Strahlungstemperaturskala ist definiert durch die Gleichung

$$\frac{1}{t + 273} = \frac{1}{t_{\text{Au}} + 273} - \frac{\lambda}{c_2} \ln \frac{I}{I_{\text{Au}}},$$

wobei  $t$  die Celsiustemperatur,  $t_{\text{Au}}$  die Erstarrungstemperatur des Goldes,  $I/I_{\text{Au}}$  das Helligkeitsverhältnis zweier schwarzer Körper bei den genannten beiden Temperaturen und der Wellenlänge  $\lambda$ , endlich  $c_2$  eine Konstante bedeutet. Sind  $t_{\text{Au}}$  und  $c_2$  festgesetzt, so ist durch die Messung des Verhältnisses  $I/I_{\text{Au}}$  und der Wellenlänge  $\lambda$  die Temperatur  $t$  ableitbar. Jede Änderung von  $t_{\text{Au}}$  und  $c_2$  hat natürlich eine Änderung von  $t$  zur Folge. Während der letzten 30 Jahre sind 10 bis 12 verschiedene Werte von  $c_2$  benutzt worden. In der gegenwärtig gültigen internationalen Temperaturskala<sup>1)</sup> ist  $c_2 = 1,432 \text{ cm} \cdot \text{Grad}$  und  $t_{\text{Au}} = 1063^\circ$  zu setzen.

Der Wert einer Temperaturmessung, der auf die Messungen von  $\lambda$  und des Helligkeitsverhältnisses gegründet ist, wird nicht dadurch gemindert, daß eine andere Skala angenommen wird, weil der numerische Betrag der Temperatur auch für die neue Skala ebensogut berechnet werden kann. Für die Zwecke der Vergleichung muß man natürlich alle Werte auf dieselbe Skala beziehen.

Die ersten beachtenswerten Versuche über die Temperatur des Iridiumpunktes wurden von Nernst<sup>2)</sup> ausgeführt, der die Gesamthelligkeit von schwarzen Körpern am Platin- und am Iridiumpunkt in Einheiten der Hefnerkerze bestimmte. Die von ihm zunächst veröffentlichten Werte waren 91 und  $1210 \text{ HK/cm}^2$ . Da es sich hierbei nicht um einfarbiges Licht handelte, kann die oben angegebene Gleichung nicht angewendet werden. Nernst berechnete die Temperatur des Iridiumpunktes zu  $2203^\circ \text{C}$  unter der Voraussetzung, daß bei  $1690^\circ$  die Helligkeit

1) Ztschr. f. Phys. 49. S. 142. 1928; B. S. Journ. Research 1. S. 635. 1928.

2) W. Nernst, Phys. Ztschr. 4. S. 733. 1903.

eines schwarzen Körpers 47 HK/cm<sup>2</sup> beträgt und daß sie mit der 14. Potenz der absoluten Temperatur ansteigt. Auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnis über die Beziehung zwischen der photometrischen Helligkeit und der Temperatur könnte man heute den Iridiumpunkt besser aus den von Nernst gemessenen Helligkeiten 1210 und 91 HK/cm<sup>2</sup> ableiten. Nernst teilte aber selbst später<sup>1)</sup> mit, daß in seiner früheren Arbeit die Helligkeit von 91 HK/cm<sup>2</sup> auf eine Temperatur zu beziehen sei, die wesentlich über dem Platinpunkt liegt, weil das Platin durch Iridium verunreinigt war, und daß auf Grund seiner neueren Messungen der Helligkeitswert am Platinpunkt zu 63,4 HK/cm<sup>2</sup> anzusetzen sei.

Zugleich rechnete Nernst seinen Wert von 1903 für den Iridiumpunkt um und erhielt in der damaligen Skala der Reichsanstalt den Wert 2348°, dem in der jetzigen Skala der Wert 2394° entspricht. Man kann indessen jetzt einen zuverlässigeren Wert unmittelbar aus dem gemessenen Helligkeitsverhältnis 1210/63,4 ableiten.

Nach Berechnungen, die man auf die international<sup>2)</sup> angenommenen Faktoren für die Farbempfindlichkeit des Auges gründet, müssen zwei schwarze Körper, von denen sich der eine auf 2428° C und der andere auf dem zu 1773,5° C angenommenen Platinpunkt<sup>3)</sup> befindet, das Helligkeitsverhältnis 1210/63,4 für einen normalsichtigen Beobachter besitzen. Das von Nernst beobachtete Helligkeitsverhältnis führt also unmittelbar zu dem Wert 2428° C für den Iridiumpunkt. Dies ist wahrscheinlich der beste in der Literatur vorhandene Wert, da er unabhängig von der verwendeten photometrischen Einheit ist und nur von der Reinheit des Metalles sowie von der Genauigkeit abhängt, mit der das beobachtete Helligkeitsverhältnis für ein normalsichtiges Auge als richtig angenommen werden kann.

Mendenhall und Ingersoll<sup>4)</sup> bestimmten den Schmelzpunkt an kleinen Iridiumstücken, die auf einen Nernstglühfaden gelegt wurden. Die Temperatur des Glühfadens wurde durch Extrapolation der empirischen isochromatischen Strahlungsformel

$$\log E = K_1 + \frac{K_2}{t + 273}$$

1) W. Nernst, *Phys. Ztschr.* 7. S. 380. 1906.

2) *Recueil des Travaux I.C.I.* 16. Sitzung, Genf, S. 67.

3) W. F. Roeser, F. R. Caldwell u. H. T. Wensel, *B. S. Journal Research.* 6. S. 1119. 1931.

4) C. E. Mendenhall u. L. R. Ingersoll, *Phys. Rev.* 25. S. 1. 1907.

erhalten. Die Konstanten wurden unter Annahme des Goldpunktes zu  $1065^{\circ}\text{C}$  und des Platinpunktes zu  $1545^{\circ}$  oder  $1789^{\circ}$  ermittelt. Für den Iridiumpunkt ergab sich hiernach  $2292$  oder  $2388^{\circ}$ .

In der Veröffentlichung werden keine Werte für  $K_1$  und  $K_2$  mitgeteilt. Man kann aber die  $K$ -Werte aus den soeben angeführten Temperaturen berechnen und dann auf der Grundlage  $t = 1063$  für den Goldpunkt und  $t = 1773,5^{\circ}$  für den Platinpunkt den Wert  $t = 2360^{\circ}$  für den Iridiumpunkt ableiten. Nun steht dies Ergebnis aber nur in Einklang mit dem Wert  $c_2 = 1,65\text{ cm}\cdot\text{Grad}$ . Führt man die Rechnung für den jetzt gültigen Wert  $c_2 = 1,432\text{ cm}\cdot\text{Grad}$  und unter Annahme des Platinpunktes zu  $1773,5^{\circ}$  durch, so erhält man für den Iridiumpunkt  $t = 2468^{\circ}$ . Gegen beide Berechnungsmethoden können Einwände erhoben werden, und man kann aus den Messungen nur ableiten, daß der Iridiumpunkt zwischen  $2360^{\circ}$  und  $2468^{\circ}$  liegt, deren Mittelwert  $2414^{\circ}$  ist.

Im Jahre 1905 veröffentlichten Holborn und Henning<sup>1)</sup> für die schwarze Temperatur des schmelzenden Iridiums bei der Wellenlänge  $\lambda = 0,643\text{ }\mu$  den Wert  $2000^{\circ}$ , indem sie  $c_2 = 1,45\text{ cm}\cdot\text{Grad}$  annahmen. Die gewonnene Zahl wurde nur als Näherungswert angesehen und auf runde 100 Grad abgekürzt. Auch wurde damals nicht die Umrechnung auf die wahre Temperatur versucht. Nun bestimmte 5 Jahre später H. v. Wartenberg<sup>2)</sup> das Reflexionsvermögen  $R$  einer Reihe von Metallen und bediente sich des Wertes  $R = 0,75$  (Emissionsvermögen 0,25), den er für Iridium erhalten hatte, um die von Holborn und Henning gefundene scheinbare Temperatur auf die wahre Temperatur umzurechnen. Auf diese Weise findet man für den Iridiumpunkt  $2407^{\circ}$  in der internationalen Skala.

v. Wartenberg<sup>3)</sup> veröffentlichte auch einen von ihm selbst ermittelten Wert, nämlich  $2360^{\circ}$ , der sich unter Annahme des Platinpunktes zu  $1745^{\circ}$  und der Strahlungskonstanten  $c_2 = 1,46\text{ cm}\cdot\text{Grad}$  ergab. In der jetzt angenommenen Skala ( $c_2 = 1,432\text{ cm}\cdot\text{Grad}$ , Platinpunkt  $1773,5^{\circ}$ ) ist jene Zahl in  $2425^{\circ}$  umzuändern.

Im Jahre 1916 veröffentlichte Burgess<sup>3)</sup> den Wert  $2400^{\circ}$ , der in der jetzigen Skala durch  $2418^{\circ}$  zu ersetzen ist; indessen wurde der Wert als nicht sicher angesehen.

1) L. Holborn u. F. Henning, Berl. Ber. 1905, S. 311.

2) H. v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. 12. S. 105 u. 121. 1910.

3) G. K. Burgess, Journ. Frankl. Inst. 182. S. 19. 1916.

Tabelle 1

Ältere Werte für den Iridiumschmelzpunkt

Die umgerechneten Werte beziehen sich auf die durch  $A = 1063$  und  $c_2 = 1,432$  cm/Grad gekennzeichnete Skala

Autor	Jahr	Thermometrische Grundlagen	Temperatur			Bemerkungen
			vom Autor mitgeteilt		umgerechnet	
			schwarze Temp.	wahre Temp.		
Nernst	1903	$H = 47 \cdot \left[ \frac{t + 273}{1963} \right]^{1.14}$	—	2203	?	Gesamtheitlichkeit, Skala unsicher
"	1906	Au = 1064°, $c_2 = 1,46$ cm · Grad	—	2348	2428*	Unmittelbar aus den Messungen berechnet
Mendenhall u. Ingersoll	1907	Au = 1065°; Pt = 1789°; $c_2 = 1,65$ cm · Grad	}	2388	2414	Umrechnung unsicher
Holborn u. Henning	1905	Au = 1064°; $c_2 = 1,46$ cm · Grad		2000	2394	{ Das Emissionsvermögen des Ir ist zu 0,25 angesetzt
v. Wartenberg	1910	berechnet; beob. von Holborn und Henning	—	2348	2425	Emissionsvermögen 0,25
"	1910	Pt = 1745°; $c_2 = 1,46$ cm · Grad	—	2360	2418	Beobachtung unsicher
Burgess	1916	Au = 1063°; $c_2 = 1,445$ cm · Grad	—	2400	2458*	Emissionsvermögen 0,25
Henning u. Heuse	1924	Au = 1063°; $c_2 = 1,43$ cm · Grad	2068	—	2440*	Einzelwerte zwischen 2390 und 2470
v. Wartenberg, Werth u. Reusch	1932	international	—	2440	2440*	

Mittel aller Werte . . . . . 2424  
Mittel der drei besten (°) Werte . . . . . 2442

Ein zuverlässiger Wert für die schwarze Temperatur des Iridiumpunktes wurde von Henning und Heuse<sup>1)</sup> im Jahre 1924 erhalten, nämlich  $2068^{\circ}\text{C}$  für  $\lambda = 0,622\ \mu$ . Mit dem Wartenbergschen Wert für das Emissionsvermögen, nämlich 0,248, erhält man für die wahre Temperatur  $2458^{\circ}\text{C}$ . Ändert man das Emissionsvermögen um nur 1%, so wird die Temperatur bereits um  $30^{\circ}$  verschoben. Mit dem Emissionsvermögen 0,3, das nach Burgess und Waltenberg<sup>2)</sup> einzusetzen ist, erhält man für den Schmelzpunkt des Iridiums den Wert  $2395^{\circ}$ .

Neuerdings haben v. Wartenberg, Werth und Reusch<sup>3)</sup> den Wert  $2440 \pm 25^{\circ}$  veröffentlicht, wobei zu bemerken ist, daß die Einzelwerte zwischen  $2390$  und  $2470^{\circ}$  liegen.

Das Mittel der in Tab. 1 zusammengestellten Werte ist  $2424^{\circ}$  mit einer Ungenauigkeit von etwa  $40^{\circ}$ . Würde man die verschiedenen Ergebnisse nicht alle mit dem gleichen Gewicht mitteln, so würde man zweifellos einen Endwert von höherer Genauigkeit erhalten. Statt dessen sind drei Werte, die nach drei verschiedenen Methoden erhalten wurden, herausgehoben und in der Tabelle durch einen Stern gekennzeichnet. Nach unserer Ansicht ist jeder dieser drei Werte der beste für eine bestimmte Methode. Das Mittel dieser drei Werte  $2442^{\circ}$  ist um etwa  $25^{\circ}$  unsicher.

### 3. Die neuen Versuche

#### a) Das Iridium

Das bei dieser Untersuchung verwendete Iridium enthält wahrscheinlich weniger als 0,01% metallische Verunreinigungen und ist ohne Zweifel das erste Iridium, das in einem so hohen Reinheitsgrad hergestellt worden ist. Die Gewinnung von einem Iridium dieses Reinheitsgrades ist von so hoher Bedeutung, daß wir Herrn Dr. E. Wichers gebeten haben, die von ihm ausgearbeiteten Methoden in einer besonderen Abhandlung zu beschreiben.

Das Schmelzen des in schwammiger Form gewonnenen Metalles und die Herstellung eines kleinen Metallbarrens, der in den Tiegel passen mußte und der zwecks Einführung eines Rohres zur Beobachtung der schwarzen Strahlung mit einer Bohrung versehen werden mußte, war keinesweg eine einfache Angelegenheit. Wegen des hohen Schmelzpunktes konnte nicht

1) F. Henning u. W. Heuse, *Ztschr. f. Phys.* **29**. S. 157. 1924.

2) G. K. Burgess u. R. G. Waltenberg, *B. S. Bull.* **11**. S. 591. 1915.

3) H. v. Wartenberg, H. Werth u. H. J. Reusch, *Ztschr. f. Elektrochem.* **38**. S. 50. 1932.

daran gedacht werden, den Iridiumblock zu gießen, wie es so leicht mit Platin geschehen kann.

Der Iridiumschwamm wurde zunächst durch Pressen auf das spezifische Gewicht 12—14 gebracht. Dann wurden einige so gepreßte Stücke in dem Schmelztiegel, der für die endgültigen Versuche verwendet wurde, niedergeschmolzen. Hierbei trat eine beträchtliche Schrumpfung des Metalles ein. Nach jeder Schmelze wurden weitere Stücke in den Tiegel geworfen, bis ein Barren von etwa 200 g mit dem spezifischen Gewicht 22,5 erhalten wurde.

Nachdem der Barren aus dem Tiegel entfernt war, wurde festgestellt, daß sich der Tiegel deformiert hatte und daß der Barren infolge Veränderung seiner Gestalt nicht in einen gleichartigen neuen Tiegel eingeführt werden konnte. Der Barren wurde von Hand heiß geschmiedet, bis er lose in einen neuen Tiegel paßte.

Iridium hoher Reinheit läßt sich äußerst schwer bohren. Es gelang ein Loch von 3,5 mm Durchmesser längs der Achse durch Bohrer herzustellen, die mit Wolframkarbid in Berührung gebracht wurden.

Nach dem Schmieden und Bohren wurde der Barren für etwa 30 Minuten in geschmolzenes Kaliumpyrosulfat getaucht, um alle Verunreinigungen zu entfernen.

#### b) Ofen und Tiegel

Die Anordnung des Tiegels, des eingetauchten schwarzen Körpers bzw. des Strahlungsröhrchens, der Isolierung und des Metalles war dieselbe wie bei der Untersuchung über die Lichteinheit<sup>1)</sup> nach Waidner und Burgess vgl. Fig. 1. Die Vorzüge der Heizung im elektrischen Induktionsofen sind dort ebenfalls auseinandergesetzt.

Der einzige Unterschied zwischen den Untersuchungen über Platin und Iridium besteht, abgesehen von dem verwendeten Metall, darin, daß in letzterem Falle die Tiegel und Strahlungsröhrchen vor dem Gebrauch bis zu 2500° C gebrannt wurden. Dies geschah im Induktionsofen, indem die Tiegel in einen Graphitzylinder gestellt wurden, in dem der Raum zwischen Tiegel und Graphitrohr mit Zirkonoxyd ausgefüllt war. Bei der in dieser Weise vorgenommenen Heizung wurde zwar die nächst dem Graphitrohr befindliche Schicht des Zirkonoxids mit Kohle verunreinigt, aber die Tiegel wurden nicht angegriffen.

1) H. T. Wensel, W. F. Roeser, L. E. Barbrow u. F. R. Caldwell, B. S. Journ. Research 6. S. 1103. 1931.



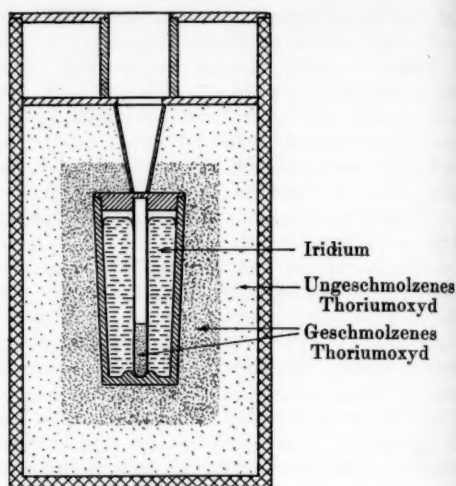


Fig. 1. Schmelztiegel.

7–8 cm<sup>3</sup> des Metalles werden in einem Tiegel aus Thoriumoxyd geschmolzen. In das Metall taucht ein Röhrechen aus Thoriumoxyd (Strahlungsröhre), das als schwarzer Körper dient und dessen Strahlung beobachtet wird. Der Tiegel ist gegen Wärmeverluste von einer Schutzhülle (äußere Höhe 25 cm, Durchmesser 14 cm) umgeben und wird in die Spule eines Induktionsofens eingeführt

#### c) Beobachtungsmethode

Die Beobachtungsmethode und die verwendeten Pyrometer waren dieselben wie bei der Bestimmung des Platinschmelzpunktes<sup>1)</sup>, und auch die Bestimmung des Helligkeitsverhältnisses von Gold bis Iridium wurde, ebenso wie früher beschrieben, in zwei Stufen vorgenommen. Die Beobachtungen am schwarzen Körper, der in Iridium eintauchte, wurden unter Verwendung eines rotierenden Sektors mit der Öffnung 2° 44' 38" (Durchlässigkeit 0,007622) vorgenommen. Die Pyrometerlampe brannte infolgedessen bei etwa 1425° C. Der genaue Wert dieser Temperatur wurde mit Hilfe eines zweiten Sektors mit der Öffnung 9° 27' 16" (Durchlässigkeit 0,02626) vorgenommen. Durch Verbindung beider Sektoren läßt sich die Helligkeit am Iridiumpunkt abschwächen bis zu einer Helligkeit, die auf etwa 10° dem Goldpunkt entspricht. Vier Beobachter be-

1) W. F. Roeser, F. R. Caldwell u. H. T. Wensel, a. a. O.



teiligten sich an der Bestimmung des Helligkeitsverhältnisses zwischen dem Iridium- und dem Goldpunkt.

Nach einer Reihe von 9 Erstarrungspunkten wurde das Iridium auf Zimmertemperatur abgekühlt. Bei der nächsten Schmelze stellte sich heraus, daß das Strahlungsröhrchen zerbrochen war. Deshalb war es notwendig, das Iridium wieder zu schmieden, zu bohren und mit heißem Kaliumpyrosulfat zu behandeln. Nach jeder Abkühlung des vorher mehrfach geschmolzenen Iridiums wurde dann der Barren in einen neuen Tiegel gebracht.

Zusätzliche Unterlagen für die Berechnung des Iridiumpunktes im Anschluß an den Platinpunkt wurden durch Bestimmung des Helligkeitsverhältnisses von Iridium zu Platin gewonnen. In diesem Falle mußte die Pyrometerlampe bei der Temperatur des Platinpunktes gebrannt werden. Es wurde unmittelbar auf den in erstarrendes Platin getauchten schwarzen Körper eingestellt und unter Verwendung eines Sektors der Durchlässigkeit 0,0696 auf den in erstarrendes Iridium eingetauchten schwarzen Körper.

Gewöhnlich werden die Pyrometerlampen nicht bei einer so hohen Temperatur gebrannt. Indessen kann man geringe Veränderungen der Lampe leicht unschädlich machen, wenn man die Ablesungen am Platin vor und nach den Ablesungen am Iridium vornimmt. Tatsächlich wurde festgestellt, daß während dieses Teils der Untersuchung die ganze Veränderung der Lampe nur  $0,3^{\circ}$  im Betrag für die Temperatur des Iridiumpunktes ausmachte.

An diesem Abschnitt der Untersuchungen nahmen nur drei Beobachter teil, weil sich die ganze Arbeit nicht während der nur zweimonatlichen Anwesenheit eines der vier Beobachter fertigstellen ließ.

#### d) Bestimmung der effektiven Wellenlänge

Infolge des großen Intervalls vom Gold- zum Iridiumpunkt waren die persönlichen Unterschiede in der Farbenempfindlichkeit der einzelnen Beobachter von merklichem Einfluß. Deshalb ist nicht für alle dieselbe Wellenlänge (etwa der Mittelwert für alle Beobachter, wie es bei der Bestimmung des Platinpunktes geschah) in Ansatz gebracht worden. Außerdem war es notwendig, die effektive Wellenlänge sehr genau zu kennen. Infolgedessen wurde das folgende Verfahren eingeschlagen.

Eine Milchglasscheibe wurde mit Magnesiumoxyd angeraucht und dann durch eine Wolframbandlampe beleuchtet, die bei einer Farbtemperatur von etwa  $2600^{\circ}$  abs. brannte.

Der Abstand zwischen der Platte und der Lichtquelle wurde so bemessen, daß ein auf die Platte gerichtetes optisches Pyrometer ohne Einschaltung einer Lichtabsorption etwa  $1300^{\circ}$  abs. anzeigte. So wurde also die Helligkeit des Glühfadens, dessen Farbtemperatur nahe dem Goldpunkt lag, mit der Helligkeit der Platte, deren Farbtemperatur nahe dem Iridiumpunkt lag, verglichen.

Die Augen von acht Beobachtern aus anderen Laboratorien des Bureau of Standards, deren Farbenempfindlichkeiten durch Gibson und Tyndall<sup>1)</sup> seinerzeit bestimmt wurden, so daß man für diese Beobachter die effektive Wellenlänge eines Rotglases mit Sicherheit angeben kann, wurden mit den Augen derjenigen Beobachter verglichen, welche die Messungen am Erstarrungspunkt des Iridiums vorgenommen haben. Die Vergleichsmethode war die folgende: Je vier Beobachtungsreihen wurden ausgeführt von Beobachter *A*, dann von Beobachter *B*, sodann wieder von Beobachter *A* und *B* und endlich noch einmal von Beobachter *A*.

Es möge die effektive Wellenlänge des Rotglases für das in Betracht gezogene Temperaturintervall und für das Auge des Beobachters *A*, dessen Farbenempfindlichkeit bekannt ist,  $\lambda_A$  genannt werden, während die effektive Wellenlänge für das unbekannte Auge des Beobachters *B* mit  $\lambda_B$  bezeichnet sei. Ferner sei  $\Theta_s$  die Farbtemperatur der Lichtquelle,  $\Theta_A$  die scheinbar schwarze Temperatur der weißen Platte, wie sie sich nach den Beobachtungen von *A* ergibt und  $\Theta_A + \Delta\Theta_A$  die entsprechende Temperatur nach den Beobachtungen von *B*. Dann gilt, wenn *R* eine wesentlich durch die Lichtschwächung bedingte Größe bezeichnet,

$$\frac{1}{\Theta_s} - \frac{1}{\Theta_A} = \frac{\lambda_A}{c_2} \ln R,$$

$$\frac{1}{\Theta_s} - \frac{1}{\Theta_A + \Delta\Theta_A} = \frac{\lambda_B}{c_2} \ln R.$$

Nach Elimination von *R* folgt hieraus ohne Vernachlässigungen

$$\lambda_B - \lambda_A = -\lambda_B \cdot \frac{\Theta_s \cdot \Delta\Theta_A}{\Theta_s \cdot \Theta_A - \Theta_A^2 - \Theta_A \cdot \Delta\Theta_A}.$$

Da nun die Differenz  $\lambda_B - \lambda_A$  nur auf etwa  $10\%$  bekannt zu sein braucht, und im gegenwärtigen Fall  $\Theta_s = 2 \Theta_A = 2600^{\circ}$  abs. ist, so brauchten  $\Theta_A$  und  $\Theta_s$  nur auf 100 oder  $200^{\circ}$  genau be-

1) K. S. Gibson u. E. P. T. Tyndall, B. S. Bull. 19. S. 131. 1923.

kannt zu sein und das Glied  $\Theta_A \cdot \Delta\Theta_A$  kann vernachlässigt werden.  $\lambda_B$  ist annähernd  $0,65 \mu$ , also reicht es aus.

$$\lambda_B - \lambda_A = -\lambda_B \frac{4 \cdot \Delta\Theta_A}{\Theta_A} = -0,001 \cdot \Delta\Theta_A \mu$$

zu setzen.

Das negative Zeichen bedeutet, daß die Wellenlänge für denjenigen Beobachter die größere ist, der die niedrigere Temperatur einstellt. Das Ergebnis dieser Beobachtung ist für einen Beobachter (*HTW*) in der Tab. 2 enthalten.

Tabelle 2

Effektive Wellenlänge für Beobachter *HTW*

Beobachter <i>A</i> (mit Augen bekannter Farbempfindlichkeit)	$\lambda_A$ in $\mu$	$\lambda_{HTW} - \lambda_A$ in $\mu$	$\lambda_{HTW}$ in $\mu$
<i>ECC</i>	0,6522	0,0000	0,6522
<i>GEM</i>	0,6519	+ 0,0001	0,6520
<i>RFJ</i>	0,6526	- 0,0001	0,6525
<i>CFS</i>	0,6522	0,0000	0,6522
<i>AQT</i>	0,6516	+ 0,0002	0,6518
<i>KSG</i>	0,6515	+ 0,0003	0,6518
<i>FPP</i>	0,6521	- 0,0003	0,6518
<i>JCG</i>	0,6521	+ 0,0003	0,6524
	0,6520 <sub>9</sub>		0,6520 <sub>9</sub>

Dieser indirekt ermittelte Wert, der auf die Farbenempfindlichkeit von acht Beobachtern gegründet wurde, ist ohne Frage zuverlässiger als der früher von dem Beobachter *HTW* benutzte Wert, aber der Unterschied ist so klein, daß er zu vernachlässigen ist.

Die effektiven Wellenlängen der vier bei der vorliegenden Untersuchung tätigen Beobachter sind in Tab. 3 zusammengestellt:

Tabelle 3

Effektive Wellenlängen

Beobachter	
<i>FH</i>	0,6530
<i>HTW</i>	0,6521
<i>WFR</i>	0,6522
<i>FRC</i>	0,6526
Mittel	0,6525

## e) Ergebnisse

Die Methode zur Berechnung der Temperaturen aus den beobachteten Helligkeitsverhältnissen und der effektiven Wellenlänge ist in der früheren Arbeit über den Erstarrungspunkt des Platins ausführlich beschrieben worden. Wenn man die mittlere Wellenlänge der vier Beobachter zur Berechnung der einzelnen Erstarrungspunkte verwendet, so liegen die Mittelwerte für die einzelnen Beobachter zwischen 2451 und 2455° C. Wenn indessen jeder Erstarrungspunkt mit der für den betreffenden Beobachter geltenden Wellenlänge berechnet wird, so gewinnt man die in der linken Seite von Tab. 4 enthaltenen Werte. Die auf den Platinpunkt gegründeten Ergebnisse sind nur wenig von der verwendeten Wellenlänge abhängig. Bei diesen Beobachtungen war das Gesichtsfeld im Pyrometer zu hell, um mit aller Schärfe einstellen zu können, wodurch die größere Streuung der Ergebnisse begründet ist. Diese Streuung folgt aber den Gesetzen des Zufalls und der Mittelwert ist darum ebenso gut wie der auf den Goldpunkt gegründete.

Tabelle 4

Zusammenstellung der einzelnen Beobachtungen  
über den Erstarrungspunkt des Iridiums in ° C

Auf den Goldpunkt (1063°) gegründete Werte					Auf den Platinpunkt (1773°) gegründete Werte				
Nr. des Versuches	Beobachter				Nr. des Versuches	Beobachter			
	FH	HTW	WFR	FRC		HTW	WFR	FRC	
1, 2, 3, 5	2452,5	2453,2	2453,5	2452,3	1, 2, 3	2458,2	2454,4	2456,6	
4, 6, 7, 9	2452,4	2452,9	2452,5	2454,9	4, 5, 6	2455,8	2451,8	2455,4	
8	2452,9				7, 8, 9	2455,0	2453,9	2455,1	
					10, 11, 12	2454,1	2453,7	2455,5	
Mittel	2452,6	2453,0	2453,0	2453,6	Mittel	2455,8	2453,4	2455,6	
	Hauptmittel 2453°					Hauptmittel 2455°			

Der Unterschied von 2° zwischen den Erstarrungspunkten, die auf den Goldpunkt und auf den Platinpunkt gegründet sind, ist nicht überraschend, da jeder dieser Einzelwerte nur innerhalb  $\pm 3^\circ$  als zuverlässig angesehen werden kann. Doch läßt der merklich höhere Wert im zweiten Fall darauf schließen, daß der Unterschied nicht allein auf zufälligen Fehlern beruht.

Spalte 2 von Tab. 5 enthält drei Helligkeitsverhältnisse von schwarzen Körpern, die in erstarrendes Metall eingetaucht sind. Bei derartigen Messungen wird der größte Wert für das Helligkeitsverhältnis am stärksten von Fehlern in der

effektiven Wellenlänge und der Durchlässigkeit des Sektors beeinflußt. Deshalb ist das Verhältnis Iridium zu Platin von den drei Verhältniszahlen am sichersten bekannt. Dennoch ist der auf dieses Verhältnis gegründete Wert für den Iridiumpunkt nicht notwendigerweise der beste, weil die Unsicherheit im Platinpunkt unmittelbar in das Resultat eingeht und außerdem die Beobachtungen nicht entsprechend genau durchgeführt werden können.

Tabelle 5

Die Helligkeitsverhältnisse und zugehörigen Temperaturen der Fixpunkte

Fixpunkte	Gemessene Werte		Ausgeglichene Werte	
	Helligkeitsverhältnis $\lambda = 0,652 \mu$	Temperatur °C	Helligkeitsverhältnis $\lambda = 0,652 \mu$	Temperatur °C
Iridium/Platin	$14,60 \pm 0,1$	(Ir) 2455 $\pm 3$	14,57	(Ir) 2453,8
Platin/Gold	$301,0 \pm 1,5$	(Pt) 1773,5 $\pm 1,0$	300,6	(Pt) 1773,2
Iridium/Gold	$4366 \pm 43$	(Ir) 2453 $\pm 3$	4380	(Ir) 2453,8
Iridium/Gold	(14,50 $\pm 0,15$ )	—	(14,58)	—
Platin/Gold				

Die nach dem üblichen Verfahren ausgeglichenen Werte zeigen, daß der Platinpunkt etwas niedriger als 1773,5° liegt. Das Ergebnis ist folgendes:

Erstarrungspunkt von Platin 1773  $\pm 1^\circ$ Erstarrungspunkt von Iridium 2454  $\pm 3^\circ$ .

Die in das Resultat eingehenden Beobachtungsfehler sind ziemlich schwierig abzuschätzen. Tab. 6 enthält darüber einige Angaben. Die wahrscheinlichen Fehler sind naturgemäß kleiner und es darf mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß die wirklichen Fehler nicht die in der Tabelle angegebenen Größen überschreiten.

Das aus dem Helligkeitsverhältnis Iridium zu Gold abgeleitete Ergebnis hängt nicht von älteren Beobachtungen ab und wird darum höher bewertet. Seine Genauigkeit wird auf  $\pm 3^\circ$  geschätzt, denn es ist nicht wahrscheinlich, daß die angegebenen Fehler sämtlich ihren Höchstwert und das gleiche Vorzeichen besitzen. Das Ergebnis wird in sehr befriedigender Weise durch die auf den Platinpunkt gegründete Messung bestätigt, so daß die Schätzung von  $\pm 3^\circ \text{C}$  auch hiernach als zuverlässig gelten muß.

Tabelle 6  
Abschätzung der Fehler

Fehlerquelle	Einfluß auf das Resultat in Grad	
	Goldpunkt als Grundlage	Platinpunkt als Grundlage
Durchlässigkeit des Sektors . . .	0,5	0,1
Effektive Wellenlänge . . . . .	1,0	0,3
Photometrische Einstellung . . .	0,5	1,0
Abweichung von der Schwärze des Strahlers . . . . .	0,7	0,7
Unreinheit des Metalles . . . . .	1,0	1,0
Bezugstemperatur . . . . .	0,0	1,0
Summe aller Fehler	3,7	4,1

#### 4. Zusammenfassung

Das Helligkeitsverhältnis schwarzer Körper, die in erstarrendes Iridium und in erstarrendes Gold eingetaucht sind, ist unmittelbar und mittelbar im Anschluß an eine frühere Bestimmung des Helligkeitsverhältnisses Platin zu Gold bestimmt worden. Der Platinpunkt wird zu  $1773 \pm 1^\circ$  und der Iridiumpunkt zu  $2454 \pm 3^\circ$  gefunden.

Berlin-Charlottenburg und Washington.

(Eingegangen 9. Juni 1933)

**Zur Frage der Bildung negativer Ionen  
in Quecksilberdampf<sup>1)</sup>**

**Von Ulrich Stille**

(Mit 3 Figuren)

In der Literatur findet man eine Reihe experimenteller Arbeiten, aus deren Ergebnissen direkt oder indirekt auf das Vorhandensein negativer Quecksilberionen geschlossen wird. Da Hg-Atome im Grundzustand keine Elektronenaffinität besitzen, nimmt man nach einer gelegentlich von Franck und Grottrian (1) diskutierten Möglichkeit an, daß angeregte, insbesondere metastabil angeregte Hg-Atome die Ionenbildner sind. Man wird diese Hypothese vom theoretischen Standpunkt aus heute als unwahrscheinlich bezeichnen müssen und sie nur annehmen, wenn die Experimente eindeutig dazu zwingen. In der folgenden Arbeit werden die vorliegenden Experimente diskutiert und durch eigene ergänzt. Es ergibt sich, daß in reinem Hg-Dampf keine negativen Ionen gebildet werden.

Bezüglich der experimentellen Methode lassen sich nun die bisher erschienenen Arbeiten über negative Quecksilberionen in mehrere Gruppen zusammenfassen. Eine Reihe von Arbeiten (2), (3), (4) ist mit einer Art von Anordnungen ausgeführt, die prinzipiell von Mohler (2) angegeben ist: aus einem Glühdraht tritt ein Elektronenstrahl durch Blenden in einen mit Quecksilberdampf gefüllten Stoßraum; die gebildeten positiven und negativen Ionen werden durch elektrische Felder seitlich nach Auffangplatten herausgezogen, während die Elektronen — durch ein mit dem Elektronenstrahl koaxiales Magnetfeld zusammengehalten — auf einen Auffänger am anderen Ende des Stoßraumes auftreffen sollen.

Hey und Leipunski (5) und Nielsen (6) arbeiteten mit gekreuzten Elektronen- und Quecksilberdampfstrahlen, wobei Hey und Leipunski die Elektronen durch ein magnetisches

---

1) Göttinger Dissertation.



Querfeld auf die Wandung eines langen Rohres im Ionenstrahlengang ablenken, während Nielsen eine magnetische  $m/e$ -Bestimmung macht.

Dann sind noch Veröffentlichungen (7), (8), (9), (10) zu erwähnen, in denen indirekt aus Sondenmessungen in Quecksilberdampfentladungen nach der Langmuirschen oder ähnlichen Sondenmethoden auf das Vorhandensein von negativen Ionen geschlossen wird. Ferner hat Lübecke (11), um diese Ergebnisse näher zu klären, Untersuchungen angestellt, die in ihrer experimentellen Methodik der vorliegenden Arbeit ähnlich sind. Sie bestehen darin, daß man aus einer Entladung in Quecksilberdampf durch elektrische Zugfelder negative Ladungsträger durch einen Schlitz in der Anode herauszieht und sie durch Verwendung von Magnetfeldern in möglichst gasfreiem Raum auf Vorzeichen der Ladung und Masse prüft.

In der vorliegenden Arbeit wurde mit praktisch der gleichen Anordnung sowohl der gewöhnliche Quecksilberbogen, wie eine Hochspannungsentladung, sowie schließlich eine Niederspannungsentladung mit Glühkathode untersucht. Da sich in der Literatur über negative Quecksilberionen bezüglich der Zweckmäßigkeit der benutzten experimentellen Methodik Meinungsverschiedenheiten finden, soll die hier verwandte Anordnung besonders eingehend beschrieben werden.

Das Rohr<sup>1)</sup>, welches ganz aus Duranglas geblasen ist, erlangte nach verschiedenen Vorstadien eine Form, wie sie im Längsschnitt die Fig. 1 zeigt. Zwischen dem Kathodenquecksilber  $K$  und dem an den inneren Glasstützen  $C_1$  angeschmolzenen Wolframblech  $A$  brannte in der ersten Versuchsserie ein Bogen. (Die Glühkathode  $F$ , das Ansatzrohr  $U$ , sowie die Glasteile  $E$  und  $I$  hat man sich vorerst noch fortzudenken!) Die Kathode  $K$  ist in einen zum Entladungsrohr senkrechten Ansatz verlegt, um das Auftreffen oder Durchtreten durch die Anode  $A$  von im heißen Kathodenfleck ausgelösten Dampfstrahlen zu vermeiden. Als Zuleitung zum Kathoden-Hg dient ein in den Rohransatz eingeschmolzener Wolframdraht. Die Anode  $A$  besitzt einen Schlitz von 0,6 mm Breite senkrecht zur Papierebene. Durch diesen Anodenschlitz werden negative Ladungsträger aus dem Bogen in den Raum  $R$  hineingezogen vermittels der Batterie  $B$ . Sie gelangen durch einen Eintrittsschlitz  $S_1$  von 0,2 mm Breite in den Messingzylinder  $Z$  und werden durch seinen Ausgangsschlitz  $S_2$  von 2 mm Breite vermittels eines

1) An dieser Stelle möchte ich Herrn Glasbläser H. Kühn für die sorgfältige Ausführung des Rohres meinen Dank sagen.



weiteren Zugfeldes der Batterie  $B_1$  nach der Auffangelektrode  $P$  gezogen, von der sie zum Meßinstrument  $i^-$  gelangen. Die Auffangelektrode  $P$  ist wie die Anode  $A$  ein kreisförmiges Wolframblech von 0,1 mm Dicke, das ein aufgeschweißter Wolframdraht trägt, der als Zuleitung in das Rohr eingeschmolzen ist. Der Zylinder  $Z$  ist federnd in den Glasstutzen  $C_2$  eingepaßt, der seinerseits wieder in die Wandung

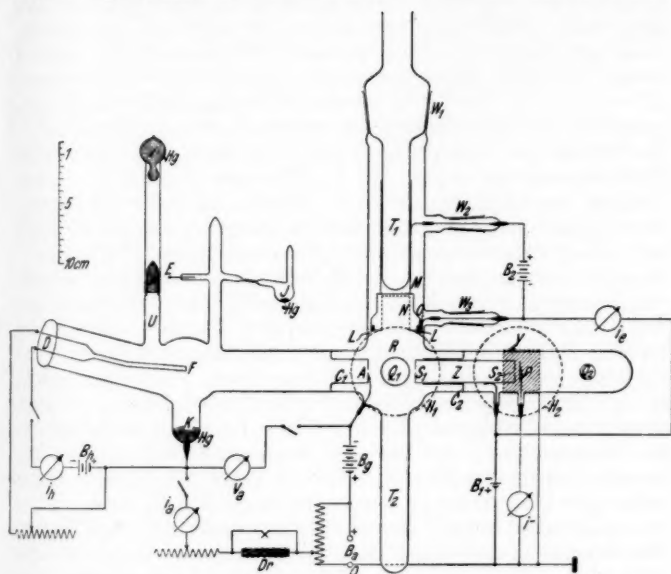


Fig. 1. Experimentelle Anordnung

des ganzen Rohres eingeblasen ist, wie der Glasstutzen  $C_1$ , der das Anodenblech  $A$  trägt. Die Zuleitung zum Zylinder  $Z$  bildet ein federnder Stahldraht, der an den in das Rohr eingeschmolzenen Wolframdraht angeschweißt ist. Anodenschlitz und die Schlitze  $S_1$  und  $S_2$  sind parallel und optisch justiert. Von den aus dem Bogen herausgezogenen negativen Ladungsträgern sollen zunächst die Elektronen ausgesondert werden. Dies wird durch das Magnetfeld  $H_1$  erreicht, dessen Feldrichtung senkrecht zur Papierebene steht und von zwei Solenoiden geliefert wird, die vor und hinter dem Raum  $R$  außerhalb des ganzen Rohres angebracht sind und einen Querschnitt von dem

gestrichelt gezeichneten Kreise haben. Durch dieses Magnetfeld  $H_1$  werden die Elektronen aus ihrer Bahn senkrecht nach oben abgelenkt und von dem darüber befindlichen Käfigsystem aufgefangen. Dieses besteht aus einem äußeren Messingzylinder  $M$ , der federnd auf das von dem oberen Schliff  $W_1$  herunterragende Glasrohr  $T_1$  aufgepaßt ist, und dem zylinderhutförmigen, aus Kupferdrahtnetz gefertigtem Käfig  $N$ , der durch Glimmerringe  $L$  isoliert in den Zylinder  $M$  eingesetzt ist. Die elektrischen Zuleitungen zu  $M$  und  $N$  bestehen aus in die Schliffe  $W_2$  bzw.  $W_3$  eingeschmolzenen Wolframdrähten, an die dünne, federnde Konstantandrähte über Kupferbuchsen angelötet sind, die ihrerseits wiederum an dem Zylinder  $M$  bzw. an einem aus dem Käfig  $N$  herausreichenden Blechstreifen  $O$  Kontakt geben. Der Blechstreifen  $O$  ist gegen den Zylinder  $M$  durch Glimmer isoliert. Die Schliffe wurden angewandt, um bequem das Käfigsystem zur Abänderung oder Reinigung herausnehmen zu können. Als Dichtungsfett für die Schliffe und den großen Hahn zwischen Pumpanlage und Rohr wurde ein besonders gereinigtes und mehrfach umdestilliertes Spezialfett verwandt. Der Käfig  $N$  liegt mit dem Zylinder  $Z$  an derselben Spannung, während zwischen  $M$  und  $N$  noch die Batterie  $B_2$  eine Zugspannung liefert, um möglichst Elektronenreflexion vom Drahtkäfig  $N$  in den Raum  $R$  zu vermeiden. Infolge von Zusammenstößen und Reflexionen gelangten aber noch immer Elektronen in den Zylinder  $Z$ . Diese werden durch das Magnetfeld  $H_2$ , das analog dem Magnetfeld  $H_1$  gebaut ist, an die Wandungen des Zylinders  $Z$  abgelenkt, während die schwereren Ionen durch den Ausgangsschlitz  $S_2$  ungehindert zur Auffangelektrode  $P$  gelangen. Um außerhalb des Bogens Zusammenstöße möglichst zu vermeiden — da man annehmen muß, daß über metastabile Atome mit geringer Elektronenaffinität gebildete negative Ionen Zusammenstößen gegenüber sehr empfindlich sein werden —, wurde während der Messungen dauernd mit einer guten Diffusionspumpe und einer Dampfstrahlpumpe als Vorpumpe bei  $Q_1$  und  $Q_2$  abgepumpt; ferner wurden  $T_1$  und  $T_2$  mit flüssiger Luft beschickt, und außerdem noch eine dritte Quecksilberfalle  $T_3$ , die sich direkt hinter dem Rohransatz  $Q_2$  befindet, an flüssiger Luft gehalten. Der Restdruck, soweit er nicht von leicht kondensierbaren Gasen herrührt, wurde mit einem McLeodmanometer gemessen. Die elektrischen Kreise sind auch aus der Fig. 1 zu ersehen;  $B_1$  und  $B_2$  sind Pertribatterien,  $B_3$  eine Hausbatterie von 80 Volt und  $B_4$  das städtische Netz von 220 Volt. Zur Stabilisierung des Bogens wurde eine große Eisendrossel  $Dr$

U.  
zwis  
Boge  
ampe  
strom  
treff  
von  
Amp  
Rohr  
schm  
breit  
einze  
beig  
strom  
Pum  
< 1  
feld  
etwa  
ein,  
galv  
gehe  
Var  
dies  
strom  
Kle  
neg  
stöß  
hau  
kon  
der  
Als  
stat  
um  
die  
stel  
gin  
lad  
zu  
bes  
0,1  
auf  
dur

zwischen geschaltet. An den Instrumenten  $i_a$  und  $V_a$  sind Bogenstrom und -spannung abzulesen und an dem Milliampereometer  $i$  der zum Käfigsystem gelangende Elektronenstrom. Zur Messung des auf die Auffangelektrode  $P$  auftretenden Ionenstromes  $i^-$  diente hier ein Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun mit einer Empfindlichkeit von  $10^{-11}$  Amp./mm Ausschlag. Um Kriechströme längs der äußeren Rohrwandungen zu vermeiden, wurde das Rohr an der Aufschmelzstelle der Zuleitung zum Auffänger  $P$  mit einer 3 cm breiten Stanniolschicht  $Y$  überzogen, die an Erde lag. Die einzelnen Rohrabmessungen ergeben sich aus der der Fig. 1 beigefügten Zentimeterskala.

Zunächst wurde der Bogen eingeschaltet und der Bogenstrom auf etwa 2,6—2,7 Amp. eingeregelt. Bei dauerndem Pumpen war der am McLeod abgelesene Restgasdruck  $< 10^{-6}$  mm Hg. Dann wurde ohne Einschaltung der Magnetfelder  $H_1$  und  $H_2$  an der Auffangelektrode  $P$  ein Strom von etwa  $10^{-7}$  Amp. gemessen. Schaltete man die Magnetfelder ein, so zeigte bei  $H_1 = 60$  und  $H_2 = 125$  Gauss das Spiegelgalvanometer schon keinen Ausschlag mehr, d. h. der durchgehende Ionenstrom  $i^-$  war sicher  $< 10^{-11}$  Amp. Auch eine Variation der verschiedenen Zugspannungen änderte nichts an diesem Resultat. Der zum Käfigsystem gehende Elektronenstrom  $i_e$  war von der Größenordnung eines Milliamperes. Die Klemmenspannung der Batterie  $B_2$  betrug im allgemeinen 30 Volt.

Es lag die Vermutung nahe, daß etwa im Bogen gebildete negative Quecksilberionen bei nicht zu vermeidenden Zusammenstößen schon ihr Elektron wieder abspalteten, ehe sie überhaupt durch den Anodenschlitz aus dem Bogen herausgelangen konnten; denn der Quecksilberdampfdruck eines Bogens ist von der Größenordnung einiger Millimeter Quecksilbersäule (12). Als auch Wasserkühlung der Kathode nichts half, wurde versucht, statt des Bogens eine Hochspannungsentladung zu zünden, um den Quecksilberdampfdruck herabzusetzen. Leider brannte diese bei dem vorliegenden Rohr auch bei der zur Verfügung stehenden Spannung von 5000 Volt noch nicht stabil. Daher ging man dazu über, künstlich Ladungsträger in die Entladungsbahn zu schicken, um eine Niedervoltentladung betreiben zu können.

Zu dem Zwecke wurde die Glühkathode  $F$  eingebaut. Sie bestand zunächst aus einer Spirale von 15 mm Länge aus 0,15 mm starkem Wolframdraht, die parallel zu den Schlitzen auf zwei Wolframdrähte aufgeschweißt war. Letztere wurden durch einen Glassockel oder Quetschfuß  $D$  in das Rohr ein-

geführt (vgl. Fig. 1). Die Wolframspirale wurde mit einer Akkumulatorenbatterie  $B_h$  von 6 Volt auf leichte Weißglut geheizt und diente zugleich als Kathode. Es stellte sich heraus, daß man die Drahtverbindung zur Quecksilberkathode  $K$  lösen konnte, ohne die Versuchsbedingungen zu ändern. Außerdem konnte die Hausbatterie  $B_g$  jetzt durch einen eigenen Satz kleiner Radioakkumulatoren ersetzt werden. Die Entladung brannte stabil bei etwa 130 bis 140 Volt mit 30 mA. Der am McLeod gemessene Gasdruck war  $< 10^{-6}$  mm Hg. Dann ging ohne Einschaltung der Magnetfelder  $H_1$  und  $H_2$  durch das Spiegelgalvanometer ein Strom  $i^-$  von  $2 \cdot 10^{-7}$  Amp. Nach Einschaltung des Magnetfeldes  $H_1$  wurden bei  $H_1 = 30$  Gauss nur noch  $6 \cdot 10^{-10}$  Amp. gemessen, und falls das zweite Feld mit  $H_2 = 125$  Gauss dazugeschaltet war, zeigte das Spiegelgalvanometer keinen Ausschlag mehr. Der Elektronenstrom  $i^-$  betrug  $10^{-3}$  Amp.

Es wurde dann noch zur Erhöhung der Meßempfindlichkeit das Spiegelgalvanometer durch ein Lindemannelektrometer der Firma Spindler & Hoyer ersetzt. Das Elektrometer mußte sehr gut statisch geschützt aufgestellt und an das Rohr angeschlossen werden. Es stand in einem geerdeten Weißblechgehäuse; die Zuleitungen wurden durch Bernsteinisolationen in das Gehäuse eingeführt und waren dort selbst wieder in einzelnen Blechkammern gegeneinander und das Elektrometer selbst statisch geschützt. Der Zuleitungsdraht zur Auffangelektrode  $P$  ging straff gespannt durch ein kurzes, weites, geerdetes Messingrohr, in das er durch Bernsteinsockel eingeführt wurde. Dieses Rohr endete in einem zylindrischen, geerdeten Messingkasten, der die bernsteinisolierte Durchführung in das geerdete Gehäuse umgab und durch einen Deckel verschlossen werden konnte. Alle Bernsteinisolatoren mußten, um Kriechströme zu vermeiden, bei der hohen Empfindlichkeit des Elektrometers vor jeder Meßreihe sorgfältig gereinigt und getrocknet werden und wurden von Zeit zu Zeit abgedreht und neu poliert. Die Erdung und Enterdung der Elektrometernadel erfolgte durch einen sauber arbeitenden Platinkontakt, der im geerdeten Gehäuse untergebracht war und durch einen Schnurzug von außen betätigt werden konnte. Das Elektrometer selbst arbeitete in Saitenschaltung. Die an die Quadrantenpaare gelegte Hilfsspannung wurde von Pertribatterien geliefert und unter Zwischenschaltung großer Widerstände über Potentiometer genau einreguliert. Der Strom  $i^-$  wurde bei bekannter Spannungsempfindlichkeit und Kapazität des Elektrometers bestimmt entweder aus der Beobachtung

der von der Elektrometernadel in der Zeit  $t$  durchlaufenen Skalenteile  $a$  oder aus der beobachteten Relaxationszeit  $T$  der Entladung über einen bekannten großen Widerstand  $W$ , wenn die Elektrometernadel vorher auf ein bestimmtes Potential  $V$  aufgeladen war. Als Widerstand  $W$  wurde hier direkt der Ableitwiderstand der Zuleitung von der Auffangelektrode  $P$  bis zur Elektrometernadel verwandt. Es gilt dann für die erste Meßmethode unter den gegebenen Versuchsbedingungen für den durchgehenden Ionenstrom die Beziehung  $i^- = 4,98 \cdot 10^{-14} \cdot a/t$  Amp. Im zweiten Fall wurde die Elektrometernadel auf ein Potential  $V$  von 2,1 Volt aufgeladen. Dann beträgt die Aufladung unter Einsetzen der gegebenen Voltempfindlichkeit und Kapazität  $q = 3,03 \cdot 10^{-12}$  Amp.sec. Die Relaxationszeit der Entladung über den Widerstand  $W$  war  $T = 18,7^s$  bei kaltem Rohr. Daraus ergibt sich für den Entladungsstrom die zeitliche Beziehung  $i = i_0 \cdot e^{-0,0535 \cdot t}$  Amp. — wobei sich  $i_0$  zu  $1,62 \cdot 10^{-13}$  Amp. berechnet — und aus dem Quotienten von  $V/i_0$  der Widerstand  $W$  zu  $1,3 \cdot 10^{13}$  Ohm.

Nach Einschalten der Entladung und der Magnetfelder  $H_1 = 30$  Gauss und  $H_2 = 271$  Gauss stand die Elektrometernadel ruhig beim Enterden bis auf einen nicht konstanten Ausschlag, der aber auch bei kaltem Rohr vorhanden war und nach beiden Seiten 3 Skt. nicht überschritt. Die Relaxationszeit  $T$  erwies sich mit und ohne Entladung als gleich. Rechnet man nun von diesen Aufladungen 10% als von unregelmäßigen Ausschlägen etwa verdeckten systematischen Ionenstrom, so kann man als obere Grenze des Ionenstromes  $i^- 10^{-15}$  Amp. angeben.

Da also die hier benutzte Apparatur keine negativen Ionen lieferte, kam man zu der Vermutung, daß frühere Autoren, die auch nach massenspektrographischer Auflösung negative Ionen festgestellt hatten, gar nicht  $Hg^-$ , sondern irgendwelche andere Ionen gemessen haben. Es lag nahe, dabei zunächst — besonders im Falle der Arbeit von Nielsen (6) — an ein Vorhandensein von  $HgH^-$  zu denken. Denn einmal läßt sich auch massenspektrographisch nur mit einem sehr großen Auflösungsvermögen  $HgH^-$  von  $Hg^-$  trennen, und dann waren für die Bildung von  $HgH^-$  günstige Vorbedingungen in bisherigen Arbeiten gegeben, wie in der allgemeinen Diskussion am Schluß ausgeführt werden wird. Um diesen Punkt zu klären, wurde in die Entladung durch ein Palladiumrohr  $E$  etwa  $\frac{1}{1000}$  mm Wasserstoff eingeleitet. Nun zeigte sich, daß man trotz Einschaltung der Magnetfelder  $H_1$  und  $H_2$  einen Ionenstrom  $i^-$  an der Auffangelektrode  $P$  erhielt.

Tabelle

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Kurven-Nr.	Entladung		Gasdruck in mm Hg	Hg-Temperatur in °C	Hg-Dampf- druck in mm Hg	Ohne Felder $H_1 = H_2 = 0$		Magnet.				feld $H_1$
	$i_a$ in mA	$V_a$ in Volt						18		36		$H_1$
								$i^-$	$i_e$	$i^-$	$i_e$	
(1)	30	140	$< 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	$6,0 \cdot 10^{-10}$
1	30	180	$1,6 \cdot 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	$1,0 \cdot 10^{-9}$
2 c	100	31	$8,9 \cdot 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-9}$	—
2 a	100	26	$< 10^{-8}$	-18	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$
2, 2 b	100	26	$1,4 \cdot 10^{-8}$	-17	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
3 a	100	28	$< 10^{-8}$	-17	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
3, 3 b	100	28	$1,3 \cdot 10^{-8}$	-17	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$
4 c	100	30	$8,4 \cdot 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	—
4 a	100	30	$< 10^{-8}$	-17	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$
4, 4 b	100	30	$1,2 \cdot 10^{-8}$	-17	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$8,9 \cdot 10^{-10}$
5 a	100	33	$< 10^{-8}$	-16	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
5, 5 b	100	33	$1,1 \cdot 10^{-8}$	-16	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$
6 a	100	28	$< 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
6, 6 b	100	28	$1,4 \cdot 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^{-9}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$
7 a	100	32	$< 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$9,4 \cdot 10^{-11}$
7, 7 b	100	32	$9 \cdot 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$

Tabelle Fortsetzung

1	2	3	4	5	6	22	23	24	25	26	27	28	
Kurven-Nr.	Entladung		Gasdruck in mm Hg	Hg-Temperatur in °C	Hg-Dampf- druck in mm Hg	Magnet.							feld $H_1$
	$i_a$ in mA	$V_a$ in Volt				123		247		271		296	
						$i^-$	$i_e$	$i^-$	$i_e$	$i^-$	$i_e$		
(1)	30	140	$< 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	$< 1 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	—	
1	30	180	$1,6 \cdot 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	
2 c	100	31	$8,9 \cdot 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	
2 a	100	26	$< 10^{-8}$	-18	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$(1 \cdot 10^{-10})$	
2, 2 b	100	26	$1,4 \cdot 10^{-8}$	-17	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	
3 a	100	28	$< 10^{-8}$	-17	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$(1 \cdot 10^{-10})$	
3, 3 b	100	28	$1,3 \cdot 10^{-8}$	-17	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	
4 c	100	30	$8,4 \cdot 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	
4 a	100	30	$< 10^{-8}$	-17	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$(1 \cdot 10^{-10})$	
4, 4 b	100	30	$1,2 \cdot 10^{-8}$	-17	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	
5 a	100	33	$< 10^{-8}$	-16	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$(1 \cdot 10^{-10})$	
5, 5 b	100	33	$1,1 \cdot 10^{-8}$	-16	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	
6 a	100	28	$< 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$(2 \cdot 10^{-10})$	
6, 6 b	100	28	$1,4 \cdot 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	
7 a	100	32	$< 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$(1 \cdot 10^{-10})$	
7, 7 b	100	32	$9 \cdot 10^{-8}$	20	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	

U. Stille. Bildung negativer Ionen in Quecksilberdampf 643

Tabelle

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
net-	feld $H_1$ in Gauss									
30	$H_1$ ( $i_e$ max)			54		72		90		
	$i^-$	$i_e$	$H_1$	$i^-$	$i_e$	$i^-$	$i_e$	$i^-$	$i_e$	
—	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	30	—	—	—	—	—	—	—
—	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	36	—	—	—	—	—	—	—
$5,6 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	$9,2 \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	—
$2,8 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	42	$8,1 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	—
$3,9 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	44	$5,7 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	—
$2,4 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	45	$6,7 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	—
$3,6 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	46	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	—
$4,8 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	$5,6 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	—
$2,4 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	41	$5,8 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	—
$2,8 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	44	$4,3 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	—
$2,4 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	48	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	—
$2,4 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	45	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	—
$5,3 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	42	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	—
$3,4 \cdot 10^{-10}$	$7,9 \cdot 10^{-10}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	46	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	—
$4,6 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{-11}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	46	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	—
$7,0 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	39	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	—

Tabell Fortsetzung)

	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
net-	feld $H_2$ in Gauss										
271	296		321		370		493		617		
	$i^-$	$i_e$	$i^-$	$i_e$	$i^-$	$i_e$	$i^-$	$i_e$	$i^-$	$i_e$	
$1,4 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$6,4 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	—	—	—
—	—	—	—	—	$8,1 \cdot 10^{-10}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	—
$2,5 \cdot 10^{-10}$	$(1 \cdot 10^{-10} *)$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	—	—	$9,2 \cdot 10^{-11}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-10} *)$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	—
$2,6 \cdot 10^{-10}$	$(1 \cdot 10^{-10} *)$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	$8,6 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-10} *)$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	—
—	—	—	—	—	$6,5 \cdot 10^{-10}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	—
$2,7 \cdot 10^{-10}$	$(1 \cdot 10^{-10} *)$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	$6,7 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-10} *)$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—
$2,6 \cdot 10^{-10}$	$(1 \cdot 10^{-10} *)$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-10} *)$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	—
$5,8 \cdot 10^{-10}$	$(2 \cdot 10^{-10} *)$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$< 3,4 \cdot 10^{-10} *)$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-11}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	—
$5,8 \cdot 10^{-10}$	$(1 \cdot 10^{-10} *)$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$< 3,4 \cdot 10^{-10} *)$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	—

42\*



Im einzelnen ersieht man die Meßresultate aus der Tabelle, sowie den Figg. 2 und 3. In der Tabelle ist in der ersten Spalte die Numerierung der zu den einzelnen Meßreihen zugehörigen Kurven angegeben, wie sie in den Figg. 2 und 3 verwandt wurde. Dabei gehören Kurven und Werte mit

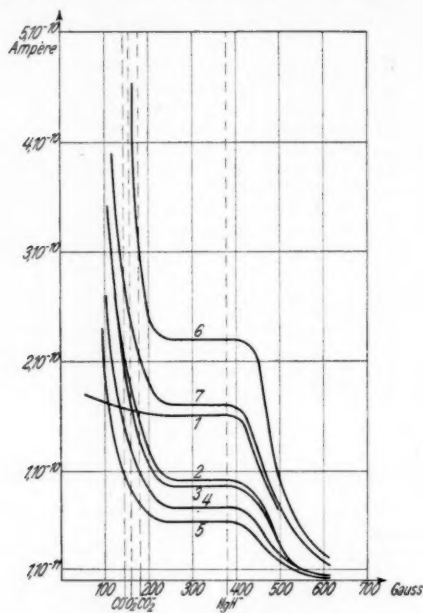


Fig. 2. Ionenstrom  $i^- (H_2)$

gleicher Numerierungsziffer zu einer Meßreihe. Die Bedeutung der Buchstabenindizes wird bei gegebener Stelle erklärt. Bei den einzelnen Meßreihen wurden verschiedene Glühkathoden benutzt. Die folgenden 5 Spalten geben die Versuchsdaten der Entladung, sowie Gas- und Quecksilberdampfdruck an. Der Quecksilberdampfdruck wurde nach einer von Menzies (13) angegebenen Formel aus der Hg-Temperatur (vgl. Spalte 5) berechnet. In den beiden nächsten Spalten 7 und 8 sind der Ionenstrom  $i^-$ , der an der Auffangplatte  $P$  gemessen wird, und der Elektronenstrom  $i_e$ , der zum Käfigsystem gelangt, eingetragen für den Fall, daß  $H_1 = H_2 = 0$  ist. In den nächsten Spalten 9 bis 21 finden sich die Stromwerte  $i^-$  und



$i_e$  für verschiedene Felder  $H_1$  bei nicht eingeschaltetem Magnetfeld  $H_2$ . Dabei zeigte sich, daß der Elektronenstrom  $i_e$  bei variierendem Felde  $H_1$  durch ein Maximum geht. Offenbar werden bei Verstärkung des Magnetfeldes  $H_1$  über den zu diesem  $i_{e \max}$  gehörigen Wert von  $H_1$  hinaus die Elektronen so stark abgelenkt, daß sie nicht mehr das Käfigsystem erreichen, sondern in den Raum  $R$  oder auf die Glaswände zurückgebogen werden. In den in der Tabelle nun folgenden Spalten 22 bis 37 ist die Abhängigkeit der Stromwerte  $i^-$

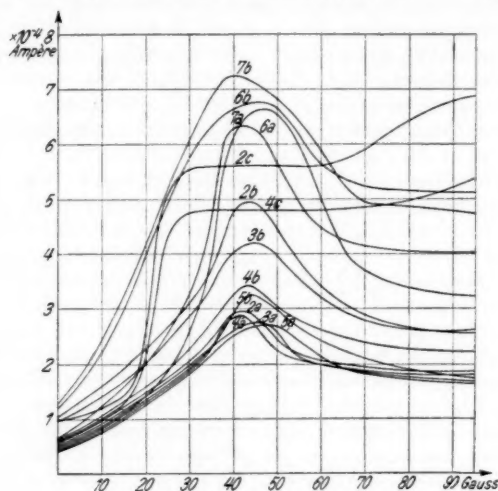


Fig. 3. Elektronenstrom  $i_e$  ( $H_1$ )

und  $i_e$  von dem Magnetfeld  $H_2$  eingetragen, wobei das Feld  $H_1$  auf den entsprechenden zu dem  $i_{e \max}$  gehörigen Wert (vgl. Spalte 15) eingestellt war. Die Kurven der Fig. 2 geben die gemessene Abhängigkeit des an der Auffangelektrode  $P$  gemessenen Ionenstromes  $i^-$  vom Magnetfeld  $H_2$  unter Wasserstoffzusatz bei verschiedenen Glühkathoden wieder, wobei  $H_1$  immer den dem  $i_{e \max}$  entsprechenden Wert hatte. Fig. 3 stellt den am Käfigsystem gemessenen Elektronenstrom  $i_e$  als Funktion des Magnetfeldes  $H_1$  dar; und zwar entsprechen die mit dem Index  $a$  versehenen Kurven den Messungen ohne und die mit dem Index  $b$  versehenen solchen mit Wasserstoffzusatz. Es sind in der Tabelle also die Zahlen, die in mit

einem  $a$  bzw.  $b$  bezeichneten Reihen stehen, Meßwerte, die zu Meßreihen ohne bzw. mit Wasserstoffzusatz gehören. Der Wasserstoffpartialdruck ist hier gleich dem am McLeod in jedem Fall  $b$  gemessenen Gasdruck und in Spalte 4 eingetragen. Alle Werte  $i^-$ , die mit dem Elektrometer gemessen wurden, sind mit einem Stern versehen.

Glühkathode 1 war die oben beschriebene Wolframdrahtspirale. Bei den übrigen Messungen wurden Oxydglühkathoden verwandt, die auch einen höheren Entladungsstrom  $i_0$  lieferten. Sie bestanden aus Nickelblechstreifen von 25 mm Länge und 4 mm Breite, die vorher auf  $\frac{1}{100}$  mm Dicke ausgewalzt waren und mit einer Oxydpaste der AEG überzogen wurden. Die Kathoden wurden dann in das Rohr eingeblasen, unter Hochvakuum in Quecksilberdampf formiert und im Betrieb bis zur hellen Rotglut mit einer Akkumulatorenbatterie  $B_A$  von 12 Volt geheizt.

Dabei zeigte sich, daß ein Verschwinden des Ionenstromes  $i^-$  trotz Einschaltung der Magnetfelder nicht zu erreichen war, wenn die Oxydkathoden in demselben Quecksilber formiert waren, in dem dann die Entladung brannte. In der Tabelle sind solche Meßreihen in der Spalte 1 mit dem Index  $c$  versehen worden. Dies ist nur so zu erklären, daß beim Formierungsprozeß aus der Oxydschicht alle möglichen Gase austreten, die von dem darunter befindlichen Quecksilber absorbiert und später während der Entladung wieder abgegeben werden und so Anlaß zur Bildung aller möglichen Ionen geben. Diese Annahme bestätigte sich sofort, als man das Quecksilber während der Entladung mit einer Viehsalz-Eis-Kältemischung kühlte. Sowie sich die Kältebadtemperatur richtig eingestellt hatte, verschwand wieder der Ionenstrom  $i^-$  bei entsprechenden Magnetfeldern  $H_1$  und  $H_2$  (vgl. in der Tabelle die Reihen 2a, 3a, 4a, 5a). Daß die Elektronenstromkurven im Falle  $c$  (vgl. die Kurven 2c und 4c in Fig. 3!) kein Maximum aufweisen, ist wahrscheinlich dahingehend zu deuten, daß bei stärker werdendem Feld  $H_1$  die Elektronen zwar auf immer engere Kreisbahnen abgelenkt, aber durch die hier häufigeren Zusammenstöße immer wieder aus diesen Bahnen herausgeworfen werden.

Zur weiteren Prüfung und Klärung dieser Verhältnisse wurden noch Kontrollmessungen gemacht, bei denen die Oxydkathoden in besonderem Quecksilberdampf formiert wurden, während zur eigentlichen Meßreihe in der Entladung anderes, extrem reines Quecksilber verwandt wurde. Die Versuchsmethodik ist dabei folgende: die Oxydkathode wird in das

Rohr eingeblasen und unter Hochvakuum in Quecksilberdampf formiert, den ein Hg-Tropfen im Kölbchen *I* lieferte. Nach beendigem Formierungsprozeß wird das Kölbchen *I* unter Hochvakuum abgezogen. Nunmehr befindet sich kein Quecksilber, das irgendwelche Gase absorbiert haben könnte, in der Apparatur. Die beim Formieren von der Oxydkathode abgegebenen Gase werden dann abgepumpt und der noch vorhandene Quecksilberdampf hinter der Anode ausgefroren. Selbstverständlich müssen nun alle Quecksilberfallen während der ganzen Lebensdauer der Oxydkathode ununterbrochen an flüssiger Luft bleiben, damit nicht etwa in den Fällen vom Quecksilber absorbierte Gase wieder frei werden. Sind alle Gasreste aus dem Rohr abgepumpt bzw. ausgefroren, so wird ein gut vernickelter Eisenbolzen *X*, der im Ansatzrohr *U* auf einer Glaseinschnürung ruht, magnetisch gehoben und die untere, sehr dünnwandige Glaskugel der Ampulle *V* durchgeschlagen. Aus ihr fließt dann das Untersuchungsquecksilber in den unteren Rohransatz *K* (vgl. Fig. 1!). Dieses Quecksilber ist in der AEG<sup>1)</sup> nach besonderem Destillationsverfahren unter Hochvakuum extrem gereinigt und in die Ampulle *V* eingelassen worden, die dann dort unter Hochvakuum abgezogen wurde. Die letzten 4 Reihen der Tabelle und die Kurven 6, 6a, 6b, 7, 7a, 7b in Figg. 2 und 3 zeigen die Meßergebnisse nach dem soeben beschriebenen Verfahren, wobei sich das Untersuchungsquecksilber wieder auf Zimmertemperatur befand. Ferner war durch Verbesserung der Isolation und des statischen Schutzes bei den Meßreihen 6 bis 7 die Empfindlichkeit des Elektrometers so gesteigert worden, daß man analog den früheren Ausführungen bei stillstehender Elektrometernadel  $10^{-17}$  Amp. als obere Grenze für den Ionenstrom  $i^-$  angeben kann, wobei natürlich zu bedenken ist, daß bei solch kleinen Stromangaben die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen selbst schon eine nicht mehr vernachlässigbare Rolle spielen wird und die Genauigkeit solch kleiner Stromangaben herabsetzt. Die Meßreihen 6—7 stimmen nun mit den Resultaten 1—5 gut überein und rechtfertigen wiederum die Annahmen über den die Hg-Messung störenden Einfluß von irgendwelchen Verunreinigungen.

Bei näherer Betrachtung der Kurven in Fig. 2 ergeben sich auch noch wesentliche Stützen für die Annahme von  $\text{HgH}^-$ . Aus den Versuchsbedingungen sind die Schlitzweite  $S_2$  und

1) Hier möchte ich Herrn Dr. A. Glaser herzlichen Dank sagen für die liebenswürdige Überlassung der Oxydpaste und der Quecksilberampullen aus dem Forschungslaboratorium der AEG.

der Weg, den die Ionen im Zylinder  $Z$  im Magnetfeld  $H_2$  zurücklegen, sowie die Geschwindigkeit, die sie im elektrischen Zugfeld der Spannung  $B_2 - B_1$  erhalten haben, bekannt. Man kann sich also ausrechnen, bei welchem Felde  $H_2$  jede Ionensorte auf einen Kreis solcher Krümmung abgelenkt wird, daß sie durch den Ausgangsschlitz  $S_2$  nicht mehr zum Auffänger  $P$  gelangen kann, sondern auf den Deckel des Zylinders  $Z$  trifft. Der Schlitz  $S_2$  war 2 mm breit, die Ionen durchlaufen etwa 3 cm im Felde  $H_2$ .  $B_2$  hatte 80 Volt und  $B_1$  10 Volt Klemmenspannung. Daraus ergibt sich, daß  $\text{CO}^-$  bei  $H_2 = 144$ ,  $\text{O}_2^-$  bei  $H_2 = 154$ ,  $\text{CO}_2^-$  bei  $H_2 = 181$  und  $\text{HgH}^-$  bzw.  $\text{Hg}^-$  bei  $H_2 = 381$  Gauss an der Schlitzstelle  $S_2$  um 2 mm senkrecht aus ihrer Bahn abgelenkt werden sollten. Entsprechend sind im Diagramm der Fig. 2 die Geraden  $H_2 = 144, 154, 181, 381$  Gauss eingezeichnet. Selbstverständlich können diese Werte keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, da kleine Streuungen des Magnetfeldes  $H_2$ , das durchgreifende elektrische Feld der Batterie  $B_1$ , sowie die Inhomogenität des Ionenstrahles bei dieser überschlagsmäßigen Rechnung nicht in Betracht gezogen sind. Aber man sieht doch deutlich aus der Fig. 2, daß dicht hinter der Stelle  $H_2 = 381$  Gauss der gemessene Ionenstrom  $i^-$  scharf absinkt, während er vorher über einen größeren Bereich konstant war. Dieses Absinken des Stromes  $i^-$  scheint ein ziemlich eindeutiger Beweis für das Vorhandensein von  $\text{HgH}^-$  bei Wasserstoffzusatz in der Entladung zu sein, während ja  $\text{Hg}^-$  gar nicht vorhanden ist, wie in der Tabelle die mit  $a$  indizierten Reihen zeigen. Man könnte evtl. daran denken, daß der Abfall von  $i^-$  bei  $H_2 \cong 400$  Gauss vielleicht auch durch das Verschwinden von  $\text{HgO}^-$  oder  $\text{HgO}_2^-$  zu erklären wäre, da man — wie aus den gleich folgenden Bemerkungen hervorgehen wird — mit Sauerstoffanwesenheit in der Entladung rechnen muß.  $\text{HgO}^-$  bzw.  $\text{HgO}_2^-$  sollten dann bei  $H_2 = 412$  bzw. 442 Gauss verschwinden. Gegen eine solche Annahme spricht aber unbedingt, daß ohne Wasserstoffzusatz  $i^-$  schon bei  $H_2 \cong 300$  Gauss auf einen unmeßbaren Betrag gesunken ist, der gerade Teil der  $i^-$ -Stromkurve von 300 Gauss ab also sicher von der Anwesenheit von Wasserstoff in der Entladung abhängig ist. Es ist dann weiter zu beachten, daß auch zwischen  $H_2 = 140$  und 180 Gauss ein starkes Absinken des Stromes  $i^-$  vorhanden ist, bevor er in den geraden Kurventeil einmündet, der den  $\text{HgH}^-$ -Anteil darstellt. Dieses Absinken ist wahrscheinlich auf das Verschwinden von  $\text{O}_2^-$  oder  $\text{CO}^-$  oder  $\text{CO}_2^-$  am Zylinderdeckel  $Z$  zurückzuführen. Beim dauernden Betrieb einer Oxydkathode werden immer Gase, vor allem Sauerstoff

bzw. sauerstoffhaltige frei, die also in die Entladung und dann als negative Ionen auf die Auffangelektrode *P* gelangen. Für diese Erklärung spricht noch die Tatsache, daß nur in dem Fall der Kurve *I*, wo allein mit einer Wolframdrahtspirale und nicht mit einer Oxydkathode gearbeitet wurde — also auch während der Messungen nicht Sauerstoff oder Sauerstoffverbindungen frei werden können — von einem Abfall des Ionenstromes  $i^-$  in der Gegend der Stelle  $H_2 = 140-180$  Gauss so gut wie nichts zu bemerken ist.

Nachdem als Hauptresultat in der vorliegenden Arbeit Versuche, negative Quecksilberionen nachzuweisen, ein bei Einhaltung sauberer Versuchsbedingungen negatives Ergebnis gezeitigt haben, sollen nun noch einige Bemerkungen angeknüpft werden, die auf frühere Veröffentlichungen Bezug nehmen und vielleicht Anhaltspunkte zur Beantwortung der Frage geben können, warum jene Autoren negative Ionenströme gemessen haben, für deren Existenz sie ein Auftreten von  $Hg^-$  verantwortlich machen. Ganz allgemein könnte man Elektronenreflexion, Elektronenseitendiffusion und den Einfluß von Fremdgasen als drei wesentliche Argumente anführen.

Hey und Leipunski (5) haben schon die Bedeutung der Elektronenreflexion für die hier in Betracht kommenden experimentellen Methoden näher untersucht und bei überschlagsmäßiger Auswertung ihrer Überlegungen z. B. im Falle der Mohlerschen (2) Anordnung gezeigt, daß der gefundene Effekt sich allein als Elektronenreflexion deuten ließe. Es kann deshalb hier in diesem Punkte einfach auf die Ausführungen von Hey und Leipunski verwiesen werden.

Auch auf die Möglichkeit einer seitlichen Diffusion von Elektronen haben dieselben Autoren schon hingewiesen; jedoch wird man vielleicht gerade diese Fehlerquelle noch mehr in den Vordergrund der Betrachtungen stellen müssen. Man könnte nämlich durchaus Bedenken dagegen haben, daß in den Versuchsanordnungen, wie sie Mohler (2), Nielsen (3) und Takamura (4) benutzt haben, das koaxiale Magnetfeld wirklich alle Elektronen in dem ursprünglichen Fahrstrahl zusammenhält. Daß bei Kontrollversuchen im Hochvakuum an den Ionenauffängern kein Strom gemessen wurde, ist durchaus kein eindeutiger Beweis für das exakte Funktionieren der Elektronenfokussierung. Denn gerade erst die Zusammenstöße mit Gasatomen ermöglichen eine merkliche Seitendiffusion. Nach jedem Zusammenstoß wird das Elektron unter dem Einfluß des koaxialen Magnetfeldes auf eine Spiralenbahn — mit dem Fahrstrahl oder einer Parallelen zu ihm durch den

Zusammenstoßpunkt als Tangente — gezwungen, deren Radius und Ganghöhe einfache Funktionen der Elektronengeschwindigkeit, der magnetischen Feldstärke und des Streuwinkels beim Zusammenstoß sind (14). Wenn auch die Anzahl der Zusammenstöße, die sich im Mittel aus Stoßraumlänge und freier Weglänge (15) ergeben würde, keinesfalls ausreichte, um den gemessenen Verhältnissen  $i^-/i_0$  entsprechende Mengen von Elektronen an die seitlichen Stoßraumwände zu bringen, so muß man hierbei betonen, daß gerade durch die Aufspulung der Elektronenbahnen auf solche Helixkurven die Stoßzahl ganz erheblich erhöht wird. Leider lassen sich über diese Stoßzahlzunahme in dem vorliegenden Fall keine quantitativen Aussagen machen. Denn einmal geht in diese Berechnung wesentlich nur der Tangens des Streuwinkels ein; die Streuwinkelverteilung bei der Streuung von Elektronen in Quecksilberdampf ist nun bisher nur für größere Elektronengeschwindigkeiten gemessen worden (16), (17), während man es hier mit sehr langsamen Elektronen zu tun hat, da ja die Autoren gerade immer für Elektronen nullter bzw. einer den kritischen Potentialen des Hg-Atoms entsprechenden Geschwindigkeit besonders merkliehe Anstiege der Ausbentekurve für negative Ionen erhalten haben. Man wird aber vielleicht aus Messungen von Kollath und Ramsauer (18), die bei der Bestimmung der Winkelverteilung bei der Streuung langsamer Elektronen in Edelgasen eine Verlagerung des wesentlichen Streubereiches in einen Winkelbereich um  $90^\circ$  mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit gefunden haben, Analogieschlüsse auf die Verhältnisse beim Quecksilber ziehen können, zumal Mohler (2) aus Gegenfeldmessungen in seiner Anordnung selbst auf im Mittel sehr große Streuwinkel schließt. Zweitens ist man bei den bisherigen Arbeiten nicht genau über die Art und Mengen von Verunreinigungsgasen orientiert, die einen großen Einfluß auf die Streuwinkelverteilung haben könnten. Man kann aber aus Untersuchungen über den Einfluß von Magnetfeldern auf Gasentladungen (19) einige experimentelle Stützen für eine erhebliche Stoßzahlvermehrung anführen. So haben Paalzow und Neesen (20) gefunden, daß in einer Gasentladung, die bei kleinstmöglichem Gasdruck sich gerade noch in Betrieb hält, durch Einschalten von mit der Entladungsbahn coaxialen Magnetfeldern der Entladungsstrom sofort auf den dreifachen Betrag anwächst. Birkeland (21) beschreibt Versuche, bei denen durch ein koaxiales Magnetfeld in einer Gasentladung bei kleinen Gasdrucken die Zündspannung auf den 10. Teil ihres normalen Betrages herabgesetzt wird. Alle diese Er-



gebnisse sind zu deuten als eine sehr starke Vermehrung der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasmolekülen unter dem Einfluß des Magnetfeldes, infolge deren ein plötzliches Anwachsen der Ladungsträgerlawinen in der Entladungsbahn ermöglicht wird.

Weiterhin soll jetzt auf den dritten Punkt, den störenden Einfluß von Verunreinigungen, eingegangen werden, der in engem Zusammenhang mit dem zweiten aus der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultat, der Bildung von  $\text{HgH}^-$  bei Wasserstoffzusatz, steht. Zunächst sei dazu noch ausdrücklich festgestellt, daß die benutzte Anordnung gegen Wasserstoffverunreinigung äußerst empfindlich ist. War einmal Wasserstoff durchgeleitet, so konnte auch nach stundenlangem Abpumpen ein Verschwinden des Ionenstromes  $i^-$  bei den den a-Meßreihen (vgl. Tab.) entsprechenden Magnetfeldern  $H_1$  und  $H_2$  nicht mehr erreicht werden; vielmehr mußten neue Oxydkathoden eingesetzt und die Apparatur sorgfältig gereinigt, besonders alles Quecksilber entfernt werden — Quecksilber hat wohl einen besonders großen Absorptionskoeffizienten für Wasserstoff. Jedenfalls sieht man hieraus, daß schon Spuren von Wasserstoff zur Bildung hinreichender Mengen von  $\text{HgH}^-$  ausreichen.

Die Apparatur Nielsens (6) bietet genügende Möglichkeiten für die Anwesenheit von Wasserstoff. Nielsen findet bei seinen  $e/m$ -Bestimmungen eine große Zahl von Gasionen, die aus Verunreinigungen stammen, u. a. auch solche, die aus Wasserdampf gebildet werden. [In den unter (22) bis (26) zitierten Arbeiten findet man Angaben über die Möglichkeiten einer Bildung von  $\text{HgH}^-$  aus Wasserstoff direkt oder Wasserdampf, bzw. aus von Wasserdampf abgespaltenem Wasserstoff].

Auch bei der Arbeit von Hey und Leipunski (5), der man sich sicher in Bezug auf ihre Diskussionen von Elektronenreflexion und -streuung, sowie in ihren Ergebnissen im Falle des Jods wird voll anschließen müssen, ist — abgesehen davon, daß die Autoren diese beiden störenden Effekte in ihrer Anordnung zwar für sehr unwahrscheinlich, aber nicht unmöglich halten — die Möglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen, daß im Falle des Quecksilbers Verunreinigungen gemessen wurden, zumal keine massenspektrographische Analyse vorgenommen wurde. Besonders bedenklich ist, daß mit der gleichen Apparatur anscheinend vorher das Jod studiert ist, so daß z. B. das Hahn Fett als Jodwasserstoffquelle in Frage kommt. Sowohl  $\text{HgH}^-$  wie  $\text{J}^-$  mögen daher eine Rolle spielen. [Über die Wasserstoffabspaltung von  $\text{HJ}$  bzw. die  $\text{J}^-$ -Bildung aus  $\text{HgJ}_2$  vgl. z. B. die Zitate (2) und (27) bzw. (28)].

Über die Genauigkeit der Langmuirschen Sondenmethode ist die Diskussion in der Literatur immer noch nicht abgeschlossen [vgl. z. B. Morse und Uytterhoeven (29) oder Emeléus und Sloane (30)]. Wenn man nun bei Sondenmessungen (7), (8), (9), (10) in Quecksilberdampfentladungen in der positiven Säule an Elektronen nur einen geringen Bruchteil der Anzahl der positiven Ionen gefunden hat und dieses Defizit nun durch Annahme von negativen Ionen erklärt, die infolge ihrer weit größeren Masse gegenüber den Elektronen zum Sondenstrom nichts beitragen sollen, so ist schlecht zu verstehen, warum die Autoren dann nicht den dieser großen Anzahl negativer Ionen — sie ist von der Größenordnung der positiven Ionen-  
zahl und je nach den einzelnen Versuchsbedingungen 3 bis 25 mal so groß wie die der gemessenen Elektronen! — entsprechenden großen Anodenfall gemessen haben, der nötig ist, um die schweren negativen Ionen gegen die Raumladung der positiven Ionen anlaufen zu lassen.

#### Zusammenfassung

Da in der Literatur oft behauptet wird, daß angeregte Hg-Atome negative Ionen bilden, so wurde diese Frage unter möglichst sauberen Bedingungen untersucht. Es zeigte sich, daß aus Entladungen in reinem Quecksilberdampf keine negativen Ionen herauszuziehen sind. Dagegen traten negative Ionen mit einem  $e/m$  von der Größenordnung negativer Hg-Ionen sofort auf, wenn minimale Spuren Wasserstoff in die Entladungsbahn eingeführt werden. Offenbar sind diese Ionen  $\text{HgH}^-$ -Ionen.

Herrn Prof. Dr. J. Franck möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein großes Interesse bei der Ausführung derselben herzlichst danken, desgl. den Assistenten des II. Phys. Inst., insbesondere Herrn Priv. Doz. Dr. A. v. Hippel.

#### Literaturverzeichnis

- 1) J. Franck u. W. Grottrian, *Ztschr. f. Phys.* **4**. S. 89. 1921.
- 2) F. L. Mohler, *Phys. Rev.* **26**. S. 614. 1925.
- 3) W. M. Nielsen, *Phys. Rev.* **27**. S. 716. 1926.
- 4) Y. Takamura, *Proc. Phys. Math. Soc. Jap.* **13**. S. 321. 1931.
- 5) W. Hey u. A. Leipunski, *Ztschr. f. Phys.* **66**. S. 669. 1930.
- 6) W. M. Nielsen, *Proc. Nat. Acad. Amer.* **16**. S. 721. 1930.
- 7) I. Langmuir u. H. Mott-Smith, *Gen. El. Rev.* **27**. S. 770. 1924.



- 8) K. T. Compton, L. A. Turner u. W. H. McCurdy, *Phys. Rev.* **24**, S. 597. 1924.  
9) J. Kömmnick, *Ann. d. Phys.* [5] **13**, S. 273. 1932.  
10) J. Johannesson, *Ann. d. Phys.* [5] **13**, S. 953. 1932.  
11) E. Lübecke, *Phys. Ztschr.* **33**, S. 890. 1932.  
12) *Hdb. d. Expphys.*, Bd. XIX. S. 387. 1928.  
13) Menzies, *Landolt-Börnstein, Ergb. IIb*. S. 1291. 1931.  
14) Fr. Wolf, *Ann. d. Phys.* [4] **83**, S. 849. 1927.  
15) R. B. Brode, *Proc. Roy. Soc.* **109**, S. 397. 1925.  
16) F. L. Arnot, *Proc. Roy. Soc.* **130**, S. 655. 1931.  
17) T. Tate u. R. R. Palmer, *Phys. Rev.* **40**, S. 731. 1931.  
18) R. Kollath u. C. Ramsauer, *Ann. d. Phys.* [5] **12**, S. 529 u. 837. 1932.  
19) J. J. Thomson, *Conductivity of electricity through gases* 1903.  
20) A. Paalzow u. F. Neesen, *Wied. Ann.* **63**, S. 209. 1897.  
21) M. Birkeland, *Compt. rend.* **126**, S. 586. 1898.  
22) G. Cario u. J. Franck, *Ztschr. f. Phys.* **11**, S. 161. 1922.  
23) H. Beutler u. E. Rabinowitsch, *Ztschr. f. phys. Chem.* **8**, S. 403. 1930.  
24) W. W. Lozier, *Phys. Rev.* **36**, S. 1417. 1930. (L.)  
25) D. W. Mueller u. H. D. Smyth, *Phys. Rev.* **38**, S. 1920. 1931. (A).  
26) S. W. Leifson, *Astrphys. Journ.* **63**, S. 73. 1926.  
27) K. T. Compton u. F. L. Mohler, *Bull. Nat. Res. Counce.* **9**, S. 112. 1924.  
28) V. Kondratjew u. N. Semenoff, *Ztschr. f. Phys.* **22**, S. 1. 1924.  
29) Ph. M. Morse u. W. Uytterhoeven, *Phys. Rev.* **31**, S. 827. 1928.  
30) K. G. Emeléus u. R. H. Sloane, *Phil. Mag.* **14**, S. 355. 1932.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, im Mai 1933.

(Eingegangen 6. Mai 1933)

**Über neue Phosphore  
aus Sulfathydraten des Aluminiums und  
anderer Metalle mit organischen Leuchtstoffen**

**Von M. Travniček**

(Mitteilungen aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz Nr. 89)

(Mit 4 Figuren)

**I. Allgemeines**

§ 1. Die anorganischen Kristallphosphore zeigen in mancher Hinsicht deutliche Abhängigkeit der Intensität und der spektralen Lage des Phosphoreszenzlichtes von der Kristallstruktur des Grundmaterials. So konnte z. B. an Hand von Debye-Scherrer-Photogrammen nachgewiesen werden, daß beim Borstickstoff das Auftreten der Phosphoreszenz an die kristalline Beschaffenheit der bezüglichen Substanzen gebunden ist<sup>1)</sup>, und daß die durch Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit erhaltenen verschiedenfarbig nachleuchtenden Zinksilikatphosphore trotz gleicher Zusammensetzung verschiedene Kristallstrukturen besitzen.<sup>2)</sup>

Durch die spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen an CaSrS-Samarium-Mischphosphoren<sup>3)</sup> wurde man auch bei den Lenardphosphoren auf den unzweifelhaften Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung, kristalliner Struktur und spektraler Lage der Emission aufmerksam. Es zeigte sich nämlich, entsprechend der Bildung von CaS-SrS-Mischkristallen, ein Parallelgehen der Gitterkonstante des Phosphors mit der Schwingungszahl der Emissionslinien. Daraus ergab sich einwandfrei erstens, diese Phosphorzentren enthalten

1) E. Tiede u. Henriette Tomaschek, *Ztschr. f. Elektrochem.* **29**. S. 303. 1923; *Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem.* **142**. S. 111. 1925; *Handb. d. Phys.* **23**. S. 585. 1926 (P. Fringsheim).

2) A. Schleede u. A. Gruhl, *Ztschr. f. Elektrochem.* **29**. S. 441. 1923; Lenard-Schmidt-Tomaschek, *Handb. d. Exper. Phys.* **23**. I. S. 456. 1928.

3) M. Travniček, *Ann. d. Phys.* **79**. S. 237. 1926; **84**. S. 823. 1927; E. Rumpf, *Ann. d. Phys.* **84**. S. 313, 840. 1927; E. Rumpf u. M. Travniček, *Ann. d. Phys.* [5] **4**. S. 725. 1930.

vorwiegend kristalline Bestandteile. Es gehören somit die Erdalkalisulfidphosphore der Klasse der Kristallphosphore an, zweitens, die gesamte, in einer gewissen geordneten Verteilung befindliche nächste Umgebung des Fremdatoms (Sm) kann die Emission wesentlich beeinflussen.

§ 2. Erfahrungsgemäß erweisen sich Leuchtstoffe nur in einem recht beschränkten Konzentrationsbereiche wirksam, ein Einfügen größerer Mengen in die Grundsubstanz ist ohne Schädigung der guten Phosphoreszenz nicht möglich. Es scheint darum die Annahme berechtigt, daß für jede Art der Fremdmoleküle entsprechend ihrer Raumbeanspruchung nur eine beschränkte Anzahl freier Stellen zur Verfügung stehen, die, von Leuchtmolekülen erfüllt, zu Phosphorzentren werden. Diese, zur Einlagerung disponierten Stellen, dürften mit den von A. Smekal<sup>1)</sup> auch in Realkristallen nachgewiesenen Lockerstellen (Poren, Hohlräume) identisch sein.

Die Einhaltung gewisser Temperaturbedingungen während der Darstellung zur Erzielung besonderer Kristallformen, sowie die Beigabe oft nur eines ganz bestimmten Salzes als schmelzbaren Zusatz scheinen von Fall zu Fall eine Vermehrung jener Lockerstellen und zugleich eine die Phosphoreszenz begünstigende Partikelorientierung zu verursachen.<sup>2)</sup> Es bewirken somit diese Zusätze durch ihr bloßes Zugegensein, zumeist aber wohl infolge der Bildung neuer Stoffe durch chemische Umsetzungen bei der Herstellungstemperatur Störungen im Kristallbau, Änderungen der Gitterabstände und damit der Formgestaltung der Hohlräume. Dadurch werden für bestimmte Fremdmoleküle unter Umständen erst günstige Einlagerungsbedingungen und Erregungsmöglichkeiten in einem gewissen Schwingungsbereiche gegeben.

§ 3. Bei jenen rein amorphen wasserhaltigen Substanzen, die durch Einbettung bestimmter organischer Moleküle sich zu sehr guten Phosphoren präparieren lassen (z. B. Zucker, Borsäure, Gelatine usw.), scheinen einfachere Verhältnisse vorzuliegen. Diese Phosphore benötigen keine schmelzbaren Zusätze und sind zumeist infolge der niedrigen Herstellungstemperatur ohne Verluste durch Verflüchtigung oder Oxydation leicht zu präparieren. Vor allem kennt man auch die Konstitution des Leuchtstoffes und weiß, daß dieser zumeist allein ohne chemische Bindung

1) A. Smekal, Ztschr. f. techn. Phys. 7. Jahrg. Nr. 11. 1926. Dort auch weitere Literaturangaben.

2) F. Bandow, Ann. d. Phys. 87. S. 505. 1928, läßt die Möglichkeit offen, die günstige Wirkung der Fluoridzusätze bei den Sulfidphosphoren auf eine Strukturbeeinflussung der Zentren zurückzuführen.

mit Teilen des Grundstoffes im Phosphor vorliegt. Die Herstellung dieser Phosphore ist sehr einfach und bei allen gleich: Wird durch Erwärmen dem verflüssigten Ausgangsmaterial in Gegenwart des gelösten, wirksamen organischen Leuchtstoffes das Wasser bis zu einem bestimmten Grade entzogen, so setzt beim Erstarren hohe Phosphoreszenzfähigkeit ein. Es scheint, als ob die Einlagerung der relativ großen Fremdstoffmoleküle zu Phosphorzentren erst während der Entwässerung möglich geworden wäre.

Wie sehr auch die Struktur des Grundmaterials nebst der chemischen Beschaffenheit für die Phosphoreszenzfähigkeit wichtig ist, zeigt sich z. B. besonders deutlich bei den Zuckerphosphoren<sup>1)</sup>, die nach einigen Tagen von selbst vom glasigen in den kristallinen Zustand übergehen und dabei ihre Phosphoreszenzfähigkeit vollständig verlieren.

§ 4. Von allen bisher mit organischen Farbstoffen aktivierten Präparaten wurden die amorphen Borsäurephosphore am genauesten untersucht.<sup>2)</sup> Hier zeigt sich besonders deutlich die Abhängigkeit der Intensität des Phosphorlichtes vom Wassergehalt. Mit sukzessivem Entwässern der aktivierten Orthoborsäure steigt die Intensität bis zu einem Höchstwert an, nimmt bei weiterer Entwässerung wieder ab und verschwindet gänzlich im wasserfreien Bortrioxyd.

§ 5. Auf das Vorhandensein von submikroskopischen Hohlräumen (Fehlstellen) deuten auch Erscheinungen bei jenen Lösungsphosphoren hin, die bei tiefen Temperaturen zuerst zähflüssig werden und dann zu Gläsern erstarren, z. B. Alkohol, Xylol u. a. Im Bereiche der tiefen Temperaturen, in welchen Phosphoreszenzfähigkeit auftritt, besitzen nämlich diese Körper die Eigenschaft, oftmals ohne äußeren Anlaß zu zerspringen. Dies zeigt das Vorhandensein innerer Spannungen an, welche entschieden Inhomogenität ihrer Struktur erschließen läßt.

§ 6. Alle diese Tatsachen und Überlegungen ließen die Annahme zu, daß es gelingen müsse, außer mit Borsäure auch mit anderen anorganischen Stoffen durch Einlagerung organischer Leuchtstoffmoleküle gute Phosphore zu erhalten. Am nächstliegenden war es, solche wasserhaltige Substanzen als Grund-

1) S. J. Wawilow u. W. L. Lewschin, *Ztschr. f. Phys.* **35**. S. 920. 1926.

2) Erich Tiede u. Peter Wulff, *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellschaft* **53**. S. 214. 1920; **55**. S. 588. 1922; R. Tomaschek, *Ann. d. Phys.* **56**. S. 612. 1922.

material zu wählen, die ähnlich der Orthoborsäure unter dem Zersetzungspunkte der aktivierenden organischen Beimengungen schmelzen, beim Erhitzen unter scheinbarer Erhaltung vollkommener Homogenität nach und nach ihr Kristallwasser verlieren und dabei immer zähflüssiger werden. Diese Mittelstadien, in denen also keine bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse ausgebildet sind, die gewissermaßen die wasserärmere bzw. wasserfreie Verbindung im Ausgangsstoff gelöst enthalten, müssen infolge des teilweisen Fehlens des Kristallwassers aufgelockert sein, freie Nebenvalenzen besitzen und sich darum als Grundmaterial zur Einlagerung bestimmter Fremdmoleküle unter Ausbildung von Phosphorzentren ganz besonders eignen. Ich habe deshalb vorerst Aluminiumsulfat-Hydrat  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  als anorganisches Grundmaterial benützt, ein Salz, welches sich beim Erhitzen physikalisch der Orthoborsäure in mancher Hinsicht analog verhält.

## II. Ausgangsmaterial, Darstellung und Ausbildung der Phosphoreszenzzentren

§ 7. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser Phosphore diente mir Aluminiumsulfat-Hydrat puriss. cryst. mit mehr oder weniger schwankendem Wassergehalt, und zwar in großen durchscheinenden harten kristallinen Stücken von E. Merck in Darmstadt und Th. Schuchardt in Görlitz, ferner leicht zerreibliche kristalline Brocken oder grobes teilweise entwässertes Pulver von I. D. Riedel und E. de Haen in Seelze. Vor Benützung wurde der Wassergehalt eines jeden Präparates besonders bestimmt.<sup>1)</sup>

Im folgenden werden alle Gewichtsangaben auf das wasserfreie Salz  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  bezogen. Alle anderen, im Laufe der Untersuchung benützten Substanzen lieferten die genannten Firmen als „chemisch-rein“ bzw. „für analytische Zwecke“.

§ 8. Die verwendeten Aluminiumsulfate zeigten ohne Ausnahme nach Bestrahlung mit der Quarz-Quecksilber-Lampe schwachblaues etwa 20 Sek. dauerndes Nachleuchten, mit Sonnenlicht hingegen war keine Erregung bemerkbar. Da die vorliegende Arbeit in erster Linie den Zweck verfolgt, über jene Bedingungen Aufschluß zu erlangen, unter welchen die Bildung von Phosphorzentren erfolgen kann, dienten vor allem

1) Die Bestimmung des Wassergehaltes geschah immer auf indirektem Wege durch andauerndes Glühen der Probe vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz. Die Gewichts Differenz gestattet den Wassergehalt zu berechnen.

Aluminiumsulfat-Hydrat-Fluoreszein<sup>1)</sup>-Phosphore zur Untersuchung, die schon auf Taglicht mit großer Intensität ansprechen. Hierbei störte die schwachblaue, nur mit ultravioletttem Licht erregbare Bande nicht, weshalb ich nicht versuchte, sie durch mühevollere Reindarstellung des Ausgangsmaterials zu entfernen.

§ 9. Die Darstellung guter Aluminiumsulfatphosphore ist sehr einfach: das Salz wird mit etwa dem gleichen Gewichtsteil Wasser und einer entsprechenden Menge Leuchtstofflösung, z. B. Fluoreszein in Wasser, versetzt und in flachen Schalen auf 130—140° rasch erhitzt, wobei sich die klare Lösung anfangs unter Kochen, später mit lebhafter Blasenbildung teilweise entwässert. Gelangt nun die immer zähflüssigere und große Blasen bildende Masse in ein solches Stadium, daß die wallende Bewegung eben fast aufhört, so ist damit die Darstellung beendet. Die so erhaltenen Phosphore besitzen ein glasartiges Aussehen, sind mit vielen Bläschen durchsetzt, zerspringen gewöhnlich schon während des Erkaltes in kleinere Stücke und lassen sich vom Schälchen leicht ablösen. Zerrieben geben sie ein relativ schweres aus kompakten Teilchen bestehendes Pulver. Diese Phosphore sollen als „glasig“ bezeichnet werden, da sich hierbei öfter kompakte durchsichtige Stücke bilden. Ganz allgemein besitzen diese Phosphore um so geringere Intensität, je größer ihr Wassergehalt ist. Im weichen Zustande, also mit großem Wassergehalt, zeigen sie nur noch Fluoreszenz.

§ 10. Durch Anwendung einer etwas anderen Methode der Herstellung gelingt es, den Phosphor als zusammenhängendes Schaumgebilde zu erhalten. In diesem Falle wurde das Ausgangsmaterial (wie oben) im Luftbade denselben Temperaturbedingungen noch eine bestimmte Zeit länger (die sich naturgemäß je nach der zu verarbeitenden Menge richtet) ausgesetzt, nachdem die letzte wallende Bewegung aufhörte. Solche Präparate sollen im folgenden als „schaumig“ bezeichnet werden. Ihre Leuchtintensität ist zwar geringer als die der „glasigen“, doch eignen sie sich besser zu vergleichenden Messungen.

§ 11. Von Wichtigkeit für die Beurteilung der Art der Einlagerung des Leuchtstoffes sind auch folgende Versuche, bei denen es zumeist nicht gelang, ein Nachleuchten zu erzielen.

a) Die aus einer heißgesättigten Aluminiumsulfatlösung mit Fluoreszein als Bodenkörper erhaltenen Kristalle sind immer

1) An Stelle des Fluoreszein wurden öfters äquivalente Mengen Uranin verwendet.

farblos und besitzen weder eine charakteristische Phosphoreszenz noch Fluoreszenz.

b) Wird Aluminiumsulfat-Hydrat mit Fluoreszein versetzt (z. B. durch inniges Verreiben des pulverisierten Salzes mit einer Lösung von Fluoreszein in Aceton und Verjagen des Lösungsmittels), dann vorsichtig bei  $96-98^{\circ}\text{C}$  teilweise entwässert, also unter dem Schmelzpunkt des Hydrates und mit Beibehaltung der festen Form, so phosphoresziert die Masse nicht. Dabei kommt also ein Lösen des Fluoreszein im Hydratwasser nicht in Frage.

c) Erhitzt man dieses so vorpräparierte, aber noch nicht teilweise entwässerte Salz in einem damit vollgefülltem geschlossenen Glasrohr bis zum Schmelzen, so löst sich zwar das Fluoreszein im Kristallwasser und färbt nach dem Erstarren das Salz durch die Masse gelbgrün, phosphoresziert aber nicht, obgleich es im UV-Licht intensiv fluoresziert. (Nur die allerobersten Schichten in der Röhre zeigen auch Phosphoreszenz, da es sich nicht vermeiden läßt, daß etwas Wasser von der freien Oberfläche des geschmolzenen Salzes in dem kleinen restlichen Luftraum austritt und dadurch Störungen in der Konstitution verursacht.) Wird aber dieses nichtphosphoreszierende Produkt durch Erwärmen auf etwa  $96-98^{\circ}$ , also ohne zu schmelzen, teilweise entwässert, so tritt nun deutlich Phosphoreszenzfähigkeit auf.

d) Alle Bemühungen aus ganz oder teilweise entwässertem Aluminiumsulfat durch Tränken oder Kochen mit einer Fluoreszeinlösung in wasserfreiem Aceton, Alkohol usw. Phosphore zu erhalten blieben erfolglos; also entstehen durch Eindiffundieren keine Phosphorzentren.

e) Vollständiges Entwässern des Aluminiumsulfates unter Beibehalt der Phosphoreszenzfähigkeit gelang nie.<sup>1)</sup> Es muß daher ein bestimmtes Quantum Wasser als notwendiger Bestandteil im Phosphorzentrum enthalten sein. (Vgl. auch das Folgende.)

f) Bemerkenswert scheint noch folgende Feststellung: ein fast klar durchsichtiges, gelbgrünliches Stück eines „glasigen“ Phosphors (§ 9) im Exsikkator bei Zimmertemperatur über  $\text{CaCl}_2$  längere Zeit belassen, trübt sich, wird gelb und undurchsichtig. Die anfänglich schwach blaue Phosphoreszenz wird gelblicher, nimmt an Intensität etwas zu, durchschreitet

1) Im speziellen Falle des Fluoreszein als Leuchtstoff liegt der Grund allerdings darin, weil der letzte Rest des Konstitutionswassers erst bei so hoher Temperatur entweicht, daß der Leuchtstoff sich zersetzt. Reines Fluoreszein beginnt sich erst bei  $290^{\circ}$  zu zersetzen, in Gegenwart von Aluminiumsulfat aber viel früher.



ein Maximum und nimmt bei weiterem Wasserverlust wieder ab. Schließlich führt dieser sehr langsam verlaufende Trockenprozeß zur Schrumpfung, wobei an zahlreichen Stellen Sprünge und Risse entstehen, die bald die ganze Masse durchsetzen. Dabei verfärbt sich der Phosphor und verliert zum Schluß seine Phosphoreszenz und Fluoreszenz gänzlich. Man hätte erwarten mögen, daß beim weiteren Wasserverlust ein Ansteigen oder wenigstens ein Gleichbleiben der Phosphoreszenz stattfinde, statt dessen deutet das Erscheinen der hellrostbraunen Farbe auf ein Abscheiden des Fluoreszeins in fester Form hin.

Diese Tatsache findet eine zwanglose Deutung, wenn man berücksichtigt, daß der Wassergehalt eine gewisse Beweglichkeit der Aluminiumsulfateilchen und eine Kristallisation bzw. eine kristalline Umgruppierung ermöglicht. Hier tritt also derselbe Vorgang ein, wie beim Auskristallisieren des Aluminiumsulfates aus einer wäßrigen Fluoreszeinlösung (§ 11a) nur in zeitlich sehr verzögertem Maße: der Farbstoff wird dabei in Ermangelung freien Wassers vermutlich in den Zwischenräumen der Kristallite in fester Form ausgeschieden, besitzt daher weder Phosphoreszenz noch Fluoreszenz.<sup>1)</sup>

g) Verwendet man zur Phosphorherstellung ein zu großes Quantum Leuchtstofflösung, z. B. Uranin, so wird nur jene kleine Menge, die eben maximal phosphoreszenzbildend wirkt, in der Grundsubstanz eingebettet zurückbehalten, der Überschuß aber flockt beim Eindampfen aus. Erfolgt das Eindicken sehr rasch, evtl. unter Umrühren, so trübt der ausgeschiedene Überschuß den Phosphor; dadurch erleidet dessen Phosphoreszenz und Erregbarkeit infolge Lichtabsorption durch den Leuchtstoffüberschuß entsprechend starke Einbuße.

§ 12. Aus allen bisher erhaltenen Resultaten kann geschlossen werden, daß nur bei Zutreffen folgender Bedingungen Phosphoreszenzzentren gebildet werden können:

I. Der Leuchtstoff muß in molekulardispersen Zustand im Grundmaterial enthalten sein (§ 11b, c und §§ 9, 10).

II. Die in festem Zustand befindliche Grundsubstanz muß den Leuchtstoff bereits eingelagert enthalten, oder die Viskosität der den Leuchtstoff enthaltenden, anfangs gelösten oder geschmolzenen Grundsubstanz muß beim Übergang zum festen

1) G. C. Schmidt hat schon gezeigt, daß Farbstoffe bei Einbettung in feste Medien, wie z. B. Zucker, Benzoesäure, Zitronensäure usw., nur dann lumineszieren, wenn die Substanz wirklich gelöst, nicht aber, wenn sie nur adsorbiert ist. (Ann. d. Phys. 65. S. 247. 1921.)



Zustände sukzessiv zunehmen (Auskristallisieren darf nicht stattfinden) (§ 11a, c).

III. Die Einlagerung eines Leuchtstoffmoleküls erfolgt nur während der Wasserabgabe, niemals aber während der Aufnahme freien Wassers durch das teilweise oder ganz entwässerte Aluminiumsulfat (§ 11d).

IV. Zur Ausbildung von Phosphorzentren scheint ein gewisser Wassergehalt notwendig zu sein (§ 11e, f).

§ 13. Soweit man es aus dem bisher gefundenen Tatsachenmaterial herauszulesen vermag, soll nun versucht werden, ein Bild von den Vorgängen zu entwerfen, die bei der Phosphorzentrenbildung stattfinden.

Das kleine, dreifach geladene Al-Ion besitzt ein sehr starkes positives Feld und vermag außer die Säureionen noch eine große Wasserhülle zu binden. Beim Erhitzen des Sulfathydrates lockert sich die Bindung des Kristallwassers bzw. wird zum Teil völlig aufgehoben. Dabei nimmt die Viskosität des geschmolzenen Salzes zu, die Masse wird zähflüssiger und verhindert dadurch ein Ausflocken des Leuchtstoffes, welcher zuletzt in geringer Menge zwangsläufig molekulardispers im Grundmaterial eingeschlossen bleibt.

Die meist kompliziert gebauten Leuchtstoffmoleküle werden zufolge ihrer Dipolnatur und anfänglichen Beweglichkeit eine Lage einnehmen, welche das elektrische Feld ihrer Umgebung bestimmt.<sup>1)</sup>

1) Dazu mögen einige Tatsachen aufgezeigt werden, woraus geschlossen werden kann, daß nebst der individuellen Eignung des Leuchtstoffes die Phosphoreszenzfähigkeit, also das Vermögen, nach Erregung deutlich und merkbar lange nachzuleuchten, an eine bestimmte Partikelorientierung gebunden sein dürfte. Diese besondere Art der Anlagerung des Leuchtstoffes an einzelne Moleküle der Grundsubstanz (die als innere Adsorption bezeichnet werden kann) dürfte durch die Labilität gewisser Bestandteile der Grundsubstanz während der Herstellung begünstigt oder überhaupt erst ermöglicht werden. Bei den hier untersuchten Phosphoren wären dies die Wassermoleküle, bei den Erdalkaliphosphoren die Gattungsatome (S, O bzw. Se).

a) Phosphorzentren können sich sowohl in amorphen (Silikatgläser, Gelatine usw.) wie auch in kristallinem Grundmaterial ausbilden. Es wird deshalb die Struktur des Phosphors im allgemeinen nicht als Ursache der Phosphoreszenzfähigkeit anzusehen sein.

b) Bei der Phosphordarstellung besitzen die Partikel anfänglich Beweglichkeit. Beim Erstarren wird die Orientierung fixiert mit gleichzeitigem Auftreten der Phosphoreszenzfähigkeit.

c) Nach Lenard können druckzerstörte Erdalkaliphosphore schon bei 200° regeneriert werden, obwohl die Herstellungstemperatur dieser Phosphore bei etwa 800° C liegt. Es hat sich also jene Struktur, welche den Phosphor zur Phosphoreszenz befähigt und durch Druck zerstört

Dabei wird natürlich auch die Gruppierung der umgebenden Moleküle von der normalen etwas abweichen. Berücksichtigt man ferner, daß die eingeschlossenen Farbstoffmoleküle im allgemeinen ein anderes Volumen besitzen als die Moleküle der Grundsubstanz, so wird die Einlagerung nicht unmittelbar an Stelle ein oder mehrerer Moleküle des Grundmaterials vonstatten gehen, sondern Störungsfelder bilden. Diese Störungen beschränken sich natürlich nicht nur auf die nächste Umgebung des Fremdstoffmoleküls, sondern wirken

wurde, infolge der größeren Beweglichkeit der Teilchen bei der erhöhten Temperatur zurückgebildet.

d) Ich konnte mit hochsymmetrisch gebauten Fremdstoffen, die kein oder nur ein sehr geringes Dipolmoment besitzen, die aber sehr helle Fluoreszenz zeigen, z. B. Benzol, Naphthalin, Anthrazen und Berylen (nach A. Parts, *Ztschr. f. phys. Chem. B.* 10. S. 271. 1930 besitzt Naphthalin das Dipolmoment  $\mu = 0$ ) in verschiedenen Grundmaterialien nur schwach leuchtende Phosphore erhalten.

e) Daß selbst schon durch Druck bewirkte Konstellationsänderungen die Phosphoreszenzfähigkeit beeinflussen, hat K. Przibram [*Wr. Ber. (IIa)* 196. S. 51. 1927] nachgewiesen. In überzeugender Weise wurde an gepreßtem Steinsalz gesteigerte Thermo- und Radiophotolumineszenz festgestellt, sofern die Aktivierung durch Radiumbestrahlung erst nach erfolgter Deformation stattfand. Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen auch die Ergebnisse der Versuche über die Wirkung extrem hoher Drucke auf lumineszenzfähige Präparate. So zeigt F. G. Wick [*Wr. Ber. (IIa)* 139. S. 497. 1930] die Verschiedenheit der Radiothermolumineszenz-Intensität vor und nach extrem hoher Pressung an  $\text{CaSO}_4$  mit Spuren von Mn und an Fluoriten mit Spuren seltener Erden. Hierbei wird die allgemeine Struktur nicht wesentlich geändert, wohl aber dürfte der hohe Druck die räumliche Konstellation der Partikel in der Umgebung des Fremdmoleküls ändern und demzufolge auch die Phosphoreszenzfähigkeit.

f) Die Lage einzelner Atome an der Grenze Leuchtmolekül-Gitter der Grundsubstanz kann sowohl durch Temperaturbewegung als auch von der Gegenwart bestimmter Zusätze stark beeinflusst werden und dadurch günstigere oder ungünstigere Bedingungen für gewisse Bandenemissionen schaffen. Ich möchte hier auf die von mir seinerzeit an  $\text{MgSO}_4$ -,  $\text{BaSO}_4$ - und  $\text{MgO-Sm}$ -Phosphoren gefundenen Alterungserscheinungen hinweisen (*Ann. d. Phys.* 84. S. 835. 1927). Als Ursache der spontanen Emissionsänderung wurde damals ein möglicher Spannungsausgleich innerhalb des instabilen Kristallgitters im Wirkungsbereiche des Samariumatoms angenommen. In einer soeben erschienenen Arbeit (R. Tomaschek u. O. Deutschbein, *Ann. d. Phys.* [5] 16. S. 943. 1933) wird an Hand von Röntgenstrahlen- und Emissionsspektrenaufnahmen an  $\text{MgOSm}$ -Phosphoren gezeigt, daß auch bei identischem Kristallgefüge verschiedene Emissionsspektren auftreten können. Wird aber ein Stoff als Zusatz verwendet, der mit der Grundsubstanz Mischkristalle bildet, so tritt hauptsächlich nur eine allseitig proportional geänderte Kräfteverteilung ein, die nur eine geringfügige Änderung der intermolekularen Felder bewirkt. Es ist dann wohl eine Verschiebung des Spektrums zu beobachten, nicht aber das Auftreten neuer Banden. Dies trifft z. B. bei den  $\text{CaSrS}$ -Samarium-Mischphosphoren auch tatsächlich zu.

darüber hinaus. So erklärt sich auch der von P. Lenard<sup>1)</sup> gefundene relativ große Radius der Phosphorzentren. Kann mehr Leuchtstoff zugesetzt werden, als zum Verbrauch des Grundmaterials bei Ausbildung bester Phosphorzentren erforderlich ist, so treten auch die einzelnen Störungszonen in Wechselwirkung: die Phosphoreszenz nimmt ab.

Nach dieser Auffassung ist die evtl. mit der Präparation einhergehende Bildung von Adsorbaten oder Komplexen nur von sekundärer Bedeutung, da es zur Erlangung der Phosphoreszenzfähigkeit vor allem auf die Ausbildung von Störungszonen mit bestimmten Kraftfelderkonfigurationen im Grenzbereich Farbstoff-Grundstoff ankommt. So wird es verständlich, daß manche Fremdstoffe nur in gewissen Grundmaterialien phosphoreszieren, in anderen aber nicht, oder, daß ähnlich gebaute Substanzen wie die Farbstoffe, die im Aluminiumsulfat phosphoreszieren, im gleichen Grundstoff keine Phosphoreszenz aufweisen.

Durch Zusätze, aber auch durch Temperaturänderungen kann die gegenseitige Lage der Moleküle und damit die strukturelle Verzweigung der Kraftfelder geändert werden, demzufolge auch die Emission: so scheinen also alle Hitze- und Kältebanden nur ein optischer Ausdruck zu sein für die jeweilige räumliche Konfiguration des Phosphorzentrums.

Man sieht, ein Phosphor ist auf jeden Fall kein einheitlicher Stoff, aber auch kein nur physikalisch genau definiertes Gemisch verschiedener, in sich einheitlicher Stoffe. Beweis dessen spotten die Phosphore jeder Reinigungsoperation; Methoden, die bei reinen Stoffen leicht anwendbar sind, z. B. Schmelz- und Siedebestimmungen oder Destillations- und Kristallisationsprozesse zum Zwecke der Erlangung eines Körpers mit konstanten physikalischen und chemischen Eigenschaften sind hier nicht anwendbar. Auch quantitative Elementaranalysen geben keine einheitlichen Ergebnisse. Es gelingt nicht, einen Phosphor in reversibler Weise in einer molekularen Verteilung zu bringen, da bei vielen schon feinstes Zerreißen die Phosphoreszenzfähigkeit zerstört.

Selbst Röntgendiagramme, zu deren Ausbildung eine Dicke von etwa  $10^{-4}$  cm, also etwa 400–500 Molekelschichten erforderlich ist<sup>2)</sup>, lassen nur die Raumerfüllung bestimmter einzelner Atomgruppierungen erkennen, welche noch erhalten bleiben, wenn bei manchen Phosphoren die Phosphoreszenz

1) P. Lenard, *Heidelberger Akademie* 1918 A. 11. Abh. S. 13.

2) J. J. Trillat, *Ann. de Phys.* 10. Sér. 6. 1926.

zum größten Teile oder auch ganz zerstört wurde. Daß deshalb eine Konstitutionsformel nicht aufgestellt werden kann, ist selbstverständlich.

§ 14. Nach dem bisher Gesagten war anzunehmen, daß nicht nur der Entzug von Wasser sondern unter analogen Bedingungen auch anderer locker an Aluminium gebundener Atomgruppen den Leuchtstoff zur phosphoreszenzfähigen Einlagerung bringen könnten. Es wurde deshalb einer mit Fluoreszein versetzten Aluminiumsulfatlösung gewisse Mengen Aluminiumacetatlösung, wie solche in jeder Apotheke als konzentrierte essigsäure Tonerde vom spezifischen Gewichte 1,044 bis 1,046 rein erhältlich ist, zugesetzt und dann dieses Gemisch bei Zimmertemperatur der freien Verdunstung überlassen. In diesem Falle bilden sich basische Alaune, da die Essigsäure nach und nach von selbst entweicht. Als Endprodukt ergab sich ein ziemlich gut phosphoreszierender Rückstand, besonders, wenn dieser über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet wurde. Am günstigsten scheint das Mengenverhältnis 3 Mol  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (als Acetat) zu sein. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man das Lösungsgemenge vorerst bis zur Sirupkonsistenz eindampft und sodann mit dieser unterkühlten Masse eine Matrice ausgießt. Man erhält so den Phosphor in beliebiger kompakter Form als grob kristalline körnige Masse, die an frischen Bruchflächen um so besser phosphoresziert, je weniger Essigsäure zurückgeblieben ist. Unter dem Mikroskop erscheint das zerdrückte Präparat als ein Konglomerat unvollständiger durchsichtiger Kriställchen. Verdampft man das Lösungsgemisch unter den Herstellungsbedingungen der „schaumigen“ Phosphore (§ 10), so entstehen immer sehr gut und gleichmäßig nachleuchtende Präparate. Diese übertreffen in den ersten Sekunden des Abklingens die Lenardphosphore an Intensität bei weitem und stehen den Borsäurephosphoren in nichts nach. Auch gegen höhere Temperaturen sind sie wenig empfindlich, da im basischen Sulfat die Schwefelsäure dem Leuchtstoff gegenüber nicht mehr so reaktionsfähig wirkt.

§ 15. Bei all diesen Aluminiumsulfatphosphoren genügen schon sehr geringe Mengen des Leuchtstoffes, um maximale Intensität zu erreichen, vom Fluoreszein etwa 0,3 mg (immer bezogen auf ein Gramm des wasserfreien Sulfats als Ausgangsmaterial). Gut wahrnehmbare Phosphoreszenz erhält man aber auch schon mit  $10^{-6}$  g Fluoreszein oder Terephthalsäure.<sup>1)</sup>

1) Es kommen somit auf ein Mol Fluoreszein über  $3 \cdot 10^3$  bzw.  $10^6$  Mol  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  oder auf ein Mol Terephthalsäure etwa  $2 \cdot 10^3$  bzw.  $5 \cdot 10^6$  Mol  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Zur Erreichung maximaler Intensität bei Aktivierung mit anderen Leuchtstoffen z. B. Phenanthren, Aesculin, Rhodamin usw. genügen ähnliche kleine Mengen.

Die Farbe des Nachleuchtens variiert bei den Fluoreszeinphosphoren je nach den später zu beschreibenden Umständen von hellgrünlichblau bis dunkelgelb, Terephthalsäure leuchtet indigoblau nach, Phthalsäure weißlich hellblau, Rhodamin grünblau, Aesculin und Phenanthren grün. Während Fluoreszein-, Aesculin- und Rhodaminphosphore auf Taglicht gut, Phenanthrenphosphore nur schwach ansprechen, können Phthalsäure-, Terephthalsäure- u. a. Phosphore nur mit der Quarzquecksilberlampe zur maximalen Intensität erregt werden.

Wie bei den Borsäurephosphoren wurde auch hier die Wahrnehmung gemacht, daß Leuchtstoffe mit para-Stellung viel kräftiger phosphoreszieren als jene in der ortho- oder meta-Stellung. So ist z. B. die Phosphoreszenz mit Brenzcatechin schwächer als jene mit Hydrochinon, die mit Phthalsäure geringer als mit Terephthalsäure.

Das sichtbare Nachleuchten zwischen  $15^{\circ}$ — $25^{\circ}$  C dauert bei den Terephthalsäurephosphoren nicht ganz eine Minute, Phenanthren bewirkt etwa 40 Sek. Nachleuchten, Fluoreszein 30 Sek., Aesculin etwa 20 Sekunden. Mit sinkender Temperatur nimmt die Dauer zu. So leuchtet z. B. Fluoreszein bei der Temperatur der flüssigen Luft mehr als doppelt so lang nach, als wie bei Zimmertemperatur.

### III. Einfluß der Fluoreszeinkonzentration und der Temperatur auf die Phosphoremission

§ 16. Leuchtstoffkonzentration und Temperatur bestimmen vor allem die Farbe des Nachleuchtens der Fluoreszeinphosphore. Ein Fluoreszeingehalt bis etwa 0,02 mg bewirkt bei Zimmertemperatur grünlichblaues Nachleuchten, bei fortschreitend größer werdender Konzentration geht dasselbe in grünblau, dann grüngelb und von etwa 0,08 mg an in gelb über. In derselben Reihenfolge verändert sich die Phosphoreszenzfarbe, wenn der erwärmte Phosphor abgekühlt wird. Eine Erklärung für dieses Verhalten gibt uns die spektroskopische Betrachtung, welche zeigt, daß es sich hier um eine Überlagerung mindestens dreier, jeweilig verschieden stark ausgebildeter Banden handelt, deren Dauer und Temperaturlage verschieden sind. Während der Erregung mit UV-Licht konnten diese Banden nicht beobachtet werden,

da gleichzeitig auftretende Fluoreszenz die Phosphoreszenz überdeckt.<sup>1)</sup>

Es wurde deshalb ein einfaches Phosphoroskop hergestellt, bestehend aus einem rechtwinklig gebogenen Blechschirm, worin zwei Löcher geschnitten waren derart, daß in der Normalstellung das erregende Licht durch die eine Öffnung zu dem dahinter befindlichen schräg gestellten Phosphor gelangen konnte. Heben des Schirmes bis zu einem Anschlag blendete dieses Licht völlig ab, gleichzeitig gab dann die zweite Öffnung den Blick durch das Spektroskop zu der früher belichteten Stelle des Phosphors frei. Das Heben und Senken geschah durch Anziehen bzw. Nachlassen einer Schnur, wobei das Intervall zwischen Erregung und Beobachtung auf etwa  $\frac{1}{20}$  Sek. herabgesetzt werden konnte. Hinter dem Schirm befand sich der Phosphor in einem flachen Glasrohr und steckte in einem passend geformten, mit zwei Fenstern versehenen Metallbehälter, welcher entweder mit einer Kältemischung oder mit Glycerin gefüllt war. Durch Anheizen einer Seitenwand des Gefäßes mit einer kleinen, regulierbaren Gasflamme wurde das Glycerin auf die gewünschte Temperatur gebracht und diese an einem knapp neben dem Präparat eingeführten Thermometer abgelesen.

§ 17. Die Beobachtung des Emissionsspektrums geschah mit einem Spektroskop der Firma Schmidt u. Haensch mit Rutherfordprisma. Es ließen sich drei, vielleicht vier Banden erkennen. Die Veränderungen derselben während des Abklingens bei Zimmertemperatur zu verschiedenen Zeiten nach Schluß der Erregung an einem Phosphor mit 0,15 mg Fluoreszein stellt Fig. 1 dar. Deutlich lassen sich drei Banden mit verschieden langer Nachleuchtdauer unterscheiden. Am raschesten klingt der langwelligste Teil ab mit einem Maximum bei etwa  $610 \mu\mu$ , längste Dauer besitzt die grüne Bande mit einem Maximum bei etwa  $540 \mu\mu$ . Dies erklärt auch den merkbaren Farbenwechsel beim Abklingen mancher Phosphore, besonders solcher mit geringem Fluoreszeingehalt. Der Kunstgriff, womit man bei den Lenardphosphoren durch rasches Erhitzen ein helles Aufleuchten erhält und dabei die Bandenlage relativ gut zu bestimmen vermag, konnte hier nicht angewendet werden. Ein Aufleuchten dürfte wohl nur bei sehr tiefer Temperatur

1) Das Fluoreszenzlicht hat bei den Aluminiumsulfatphosphoren zumeist andere Beschaffenheit als das Phosphoreszenzlicht. So zeigt ein Phosphor mit Aesculin grünes Nachleuchten, aber blaue Fluoreszenz, mit Rhodamin grünblaue Phosphoreszenz und rötliche Fluoreszenz. Bei den Fluoreszeinphosphoren ist die Intensitätsverteilung im Nachleuchten anders, als die Fluoreszenz im UV-Licht.



stattfinden, ähnlich wie es die erst auf  $-259^{\circ}$  abgekühlten und zur Phosphoreszenz erregten Xylole zeigen.<sup>1)</sup> Die Maxima der Erregungsverteilung wurden nicht bestimmt, es scheinen aber geringfügige Unterschiede für die einzelnen Banden zu

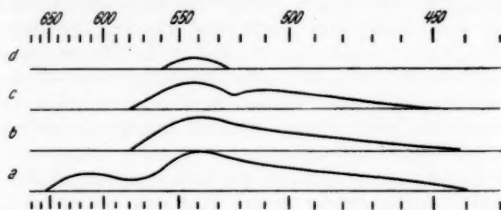


Fig. 1. Emissionsspektren eines Aluminiumsulfat-Fluoreszeinphosphors mit 0,15 mg Fluoreszein auf 1 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  bei  $20^{\circ}\text{C}$ : a  $\frac{1}{10}$ , b 1, c 2, d 4 Sek. nach der Erregung mit Bogenlicht

bestehen, genauere Angaben hierüber können wegen der unzulänglichen Apparatur und der breit ausgebildeten Erregungsmaxima nicht gemacht werden.

§ 18. Fig. 2 bringt uns die Veränderungen zur Anschauung, welche das Phosphorspektrum desselben Präparates,

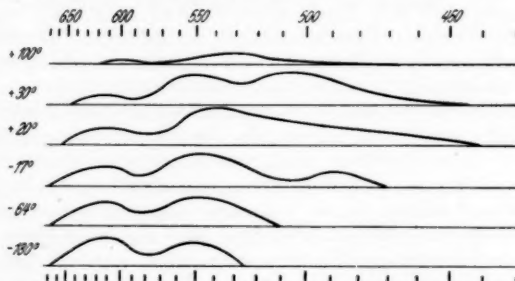


Fig. 2. Emissionsspektren eines Aluminiumsulfat-Fluoreszeinphosphors mit 0,15 mg Fluoreszein auf 1 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  bei verschiedenen Temperaturen, etwa  $\frac{1}{2}$  Sek. nach der Erregung mit Bogenlicht

beobachtet etwa  $\frac{1}{2}$  Sek. nach der Erregung, bei Temperaturwechsel erleidet. Die auffallendste Erscheinung dabei ist das allmähliche Schwächerwerden des kurzwelligen Teiles bis zum völligen Verschwinden der blauen Banden und das gleichzeitige kräftige Hervortreten des langwelligen Teiles beim Übergang

1) A. Kronenberger, Ztschr. f. Phys. 63. S. 494. 1930.



von  $+30^{\circ}$  auf  $-180^{\circ}$  C. Eine deutliche Dreiteilung des Spektrums zeigt sich bei  $-17^{\circ}$  und  $+30^{\circ}$  C. Wahrscheinlich sind die bei  $-17^{\circ}$  gut erkennbare blaue Bande mit einem Maximum bei etwa  $490\text{ }\mu\mu$  und die bestens ausgeprägte blaugrüne bei  $+30^{\circ}$  mit einem Maximum von etwa  $510\text{ }\mu\mu$  nicht identisch. Die scheinbare Verschiebung des Maximums der grünen Bande von  $540\text{ }\mu\mu$  bei  $20^{\circ}$  auf  $550\text{ }\mu\mu$  bei  $-64^{\circ}$  dürfte auf Überdeckung mit der blaugrünen Bande beruhen. Dieses Variieren der Intensitäten verschiedener Teile des Spektrums ist auch die Ursache des auffallenden Farbenwechsels bei visueller Beobachtung in verschiedenen Temperaturlagen. So erscheint der bei Zimmertemperatur grünlichgelb nachleuchtende Phosphor über  $+30^{\circ}$  blau, bei  $-28^{\circ}$  rein grün und unter  $-65^{\circ}$  tief gelb. Während bei Zimmertemperatur die grüne Bande längste Dauer hat, und die rote am raschesten verschwindet, ist es bei  $-65^{\circ}$  gerade umgekehrt: die rote Bande kann dann doppelt so lang wie die grüne beobachtet werden, während der blaue Anteil des Spektrums dann vollständig fehlt. Die obere Temperaturgrenze der Erregbarkeit liegt über  $145^{\circ}$ , da bei dieser Temperatur noch deutlich blaues Nachleuchten wahrgenommen werden kann.

#### IV. Einfluß der Korngröße auf die Emission

§ 19. Besonders auffallend tritt in Erscheinung der enge Zusammenhang der *Intensität und Farbe des Nachleuchtens mit der Korngröße der Fluoreszeinphosphore*.

Wird z. B. ein mit  $0,08\text{ mg}$  Fluoreszein aktivierter, also bei Zimmertemperatur grüngelb nachleuchtender Phosphor möglichst fein zerrieben und vergleicht man dieses Pulver mit dem nur grob zerteilten Präparate, beide unter denselben Bedingungen erregt, so zeigt ersteres gegenüber dem letzteren eine *bedeutende Intensitätsabnahme und um so stärkere Bläutönung, je feinkörniger der Phosphor zerteilt war*. Dieser Effekt tritt um so deutlicher in Erscheinung, je mehr Fluorescein der Phosphor enthält.

Hierbei handelt es sich aber nicht etwa um eine tiefgehende Veränderung, wie solche bei den Lenardschen Sulphidphosphoren als „Druckzerstörung“ bekannt ist, denn die ursprüngliche Farbe und Intensität im Nachleuchten tritt wieder auf, sobald das Pulver mit Aceton, Benzol, Petroleum u. dergl. durchtränkt wird. Es kommt also die Intensitätsschwächung offenbar dadurch zustande, daß einerseits im feinen Pulver das Eindringen des erregenden Lichtes durch die relativ größere Unebenheit der bestrahlten Oberfläche und die viel-

fältigen Oberflächenreflexionen erschwert, anderseits der Austritt des emittierten Lichtes von tiefer gelegenen Stellen aus dem gleichen Grunde geschwächt wird.

Um eine Erklärung für diese merkwürdige Farbänderung vom Gelb zum Blau zu finden, muß man sich vor Augen halten, daß die Eigenfärbung des Phosphors um so tiefer gelb wird, je größer dessen Fluoreszeingehalt ist, ferner, daß der Schwerpunkt des Emissionslichtes der einzelnen Zentren (wie solche bei kleinsten Phosphorteilchen annähernd verifiziert sind) in Blau zu liegen kommt, da der langwelligere Teil des Spektrums weit geringere Intensität aufweist. Durchdringt nun das Phosphorlicht dickere Schichten, wie dies beim grobkörnigen Präparat der Fall ist, so wird infolge selektiver Absorption (vor allem durch den Leuchtstoff) nur der langwellige Anteil durchgelassen. Dieser gelangt somit vornehmlich zur Beobachtung und erweckt den Anschein, als ob der erregte feinzerteilte Phosphor Licht anderer spektraler Zusammensetzung aussende, als der grobkörnige.

Mannigfache Erscheinungen lassen sich dadurch zwanglos erklären, so z. B. die Tatsache, daß ein in Benzol aufgeschlemmter Phosphor blau nachleuchtet, während das Sediment in der ursprünglich grünlichgelben Farbe des massigen Phosphors weiterleuchtet, oder, daß die erregte Seite eines mit Phosphorpulver erfüllten keilförmigen Prismas in anderer Farbe erscheint, als die gegenüberliegende, deren Farbton proportional mit zunehmender Schichtdicke gelber wird. Auch das unterschiedliche Phosphorlicht solcher mit verschiedenen großen Fluoreszeinmengen erhaltenen Präparate (§ 13) findet jetzt seine Erklärung.

Bei diesen Erscheinungen mag wohl zum kleinen Teile auch die Selbsterregung mitwirken, denn die Fluoreszeinphosphore sprechen schon auf sehr kurz dauernde und schwache erregende Lichtintensitäten an. So kann ein voll erregter Phosphor einen gleichen von derselben Beschaffenheit schon aus einiger Entfernung deutlich wahrnehmbar erregen, wobei der Schwerpunkt des sekundären Phosphorlichtes gegenüber dem primären nach längeren Wellen fällt.

Da nun ähnliche Verhältnisse bei allen Phosphoren zutreffen, welche gleichzeitig mehr als eine Bande emittieren, insbesondere solche mit stark durchlässigen Grundmaterialien, wie z. B. Zucker-, Gelatine-, Wein-, Zitronen-, Borsäure- und besonders auch Alkalihalogenidphosphore, so muß bei Energiemessungen einzelner Phosphorbanden dieser durch die Korngröße verursachte Effekt gesonderte Berücksichtigung finden.

Es wäre von Interesse, auch andere Phosphore daraufhin zu prüfen, inwieweit die mit der Korngröße veränderte Reabsorption modifiziert wird. Dazu dürften sich voraussichtlich Phosphore mit größerem Metall- und Zusatzgehalt besonders eignen.<sup>1)</sup>

§ 20. Auf Grund des Vorhergesagten möchte ich versuchen, den günstigen Einfluß der Fluoridzusätze<sup>2)</sup> auf die Intensität der CaS-Phosphore zu erklären, da es sich hierbei nebst einer günstigen Strukturbeeinflussung gleichfalls, wie bei den Aluminiumsulfat-Fluoreszeinphosphoren, um eine Lichtdurchlässigkeitsänderung zu handeln scheint. Bekanntlich wird  $\text{CaF}_2$  als Flußmittel verwendet, da es relativ leicht schmelzbare Schlacken bildet. Diese Schmelzflüsse besitzen die Beschaffenheit von Gläsern und sind, sofern sie nicht größere Mengen gefärbter Metallverbindungen enthalten, klar durchsichtig. Die Schmelze bleibt also auch nach dem Erstarren amorph und durchsichtig entgegen jener der meisten Salze, die beim Erkalten kristalline Beschaffenheit annehmen und sich dabei trüben. Berücksichtigt man diese Eigenschaften der Fluoridzusätze, so läßt sich die günstige Wirkung derselben wie folgt deuten.

Bei der Herstellungstemperatur der Phosphore schmilzt der Zusatz und umhüllt die einzelnen Phosphorkörnchen mit einem glasartigen Schmelzfluß, der, im Falle eines Fluoridzusatzes, lichtdurchlässiger bleibt als ohne eine solche Beigabe. Demzufolge muß die Eindringungstiefe des erregenden Lichtes größer sein und auch die Emission aus tieferen Schichten mit geringerem Verlust durch Absorption erfolgen als bei Phosphoren ohne Fluoridzusatz. Diese einfache Erklärung steht mit keiner der untersuchten Erscheinungen im Widerspruch:

a) Die Verteilung der Zentrendauer wird nicht geändert, da das Fluorid (so etwa wie das  $\text{CaSO}_4$ ) auf die Emission keinerlei direkten Einfluß ausübt.

b) Die maximal notwendige Fluoridmenge nimmt ab mit abnehmendem Metallgehalt, weil ja die wirksame Metallverbindung es ist, die, auch teilweise im Zusatz gelöst, vor allem die Ab-

1) Nach den Untersuchungen von L. Wesch [Ann. d. Phys. [5] 12. S. 735. (1932)] verfärben sich Carbonat- und Oxydphosphore, die Alkalihalogenide als Schmelzzusätze enthalten, unter der Einwirkung von Kathoden und Hochfrequenzstrahlen. Deshalb werden jene Banden, für welche das verfärbte Grundmaterial wenig oder überhaupt nicht durchlässig ist, nur mit geringer Intensität oder überhaupt nicht zur Beobachtung gelangen.

2) F. Bandow, Ann. d. Phys. 87. S. 469. (1928).

sorption des erregenden und emittierten Lichtes verursacht (so wie im Aluminiumsulfatphosphor der Leuchtstoff). Da nun bei größerem Metallgehalt auch ein größerer Anteil davon an der Oberfläche der Phosphorkörnchen mit dem Schmelzfluß in Kontakt tritt und sich darin löst, so muß zur Erlangung entsprechender Lichtdurchlässigkeit bzw. zur Erreichung maximaler Intensität mehr Fluoridzusatz beigegeben werden. Natürlich kann diese Zusatzmenge nicht proportional sein dem Gesamtgewichte des wirksamen Metalls, sondern wird rascher abnehmen, so wie es auch tatsächlich der Fall ist. Die Fig. 3 läßt ersehen, wieviel NaF den CaS-Phosphoren mit verschiedenem Bi-Gehalt beigegeben werden muß, um die maximale Intensität zu erreichen.<sup>1)</sup> Aus der Kurvenform ist schon zu entnehmen, daß der NaF-Zusatz dem Bi-Gehalt nicht proportional ist.

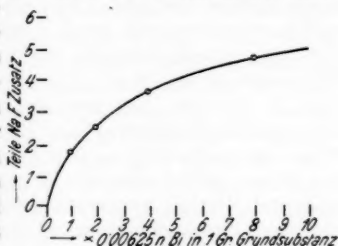


Fig. 3. Abhängigkeit der maximalen Intensität bei CaS-Bi-Phosphoren vom NaF-Zusatz

c) Die günstige Wirkung des Fluoridzusatzes ist nicht nur auf Phosphore mit bestimmten wirksamen Metallen beschränkt, sondern wird sich bei allen CaS-Phosphoren auswirken, sofern nur die entsprechenden Spektralbereiche des erregenden und emittierten Lichtes in dem durch das Metall etwas gefärbten Schmelzfluß keine besondere Absorption erleiden. Tritt aber letzteres ein, so werden die Banden gegenüber jenen anders präparierter Phosphore mit anderer Intensität erscheinen.

d) Ähnlich günstige Wirkung besitzen auch Silikate als Zusatz. Nach Erfahrungen des Verf.s beeinflussen diese ebenso weder die Dauer noch die spektrale Lage der Banden, sondern nur die Intensität, und zwar wie die Fluoride durch Bildung klar bleibender Schmelzflüsse.

#### V. Die Zerstörung der Fluoreszein-Phosphore durch Licht

§ 21. Um die Haltbarkeit im Lichte (Lichtechtheit) der Fluoreszeinphosphore zu prüfen, wurde ein 0,08 mg Fluoreszeinphosphor in einem flachen Glasrohr eingeschmolzen, dieses zur Hälfte mit schwarzem Papier umhüllt und 2 Jahre lang dem

1) Hierfür wurden alle Daten den Kurven der Fig. 7 S. 499 obiger Arbeit von F. Bandow entnommen.

direkten Sonnen- bzw. Taglicht ausgesetzt. Durch zeitweisen Vergleich mit dem bedeckten Teile, welcher keine Änderung gegenüber einem frisch hergestellten Phosphor erkennen ließ, zeigte es sich, daß die Erregbarkeit und Intensität des Nachleuchtens anfangs rasch, dann immer langsamer abnahm, bis endlich nach einigen Monaten keine weitere Intensitätsschwächung mehr feststellbar war. Die Oberfläche des exponierten Präparates wurde dabei durch Ausbleichen kaum merklich heller.

Aus diesem Versuch ergibt es sich ohne weiteres, daß die Eindringungstiefe des erregenden Lichtes im Phosphor größer ist als die des zerstörenden, mithin jener Spektralbereich, welcher die Zerstörung der Zentren bzw. die Zersetzung des Fluoreszeins bewirkt, schon durch eine dünne Phosphorschicht absorbiert wird, also die Erregungsverteilung des Phosphors andere Stellen im Spektrum einnehmen, als jenes Licht, welches die der Phosphorzentren zerstört. Daraus folgt auch, daß Erregungs- und Lichtzerstörung nicht miteinander in ursächlichem Zusammenhang stehen können.

Eine sehr dünne Phosphorschicht, dem direkten Lichte einer Quarzquecksilberlampe längere Zeit ausgesetzt, verliert die Phosphoreszenz vollständig. Die Eigenfärbung wird dabei grau und erinnert an das Aussehen jener verdorbenen Phosphore, welche bei zu hoher Herstellungstemperatur erhalten werden. *Dabei zeigte es sich, daß mit steigender Temperatur die Zersetzungsgeschwindigkeit durch Licht rasch zunimmt.*

Die Zerstörung durch Licht ist so gründlich, daß nach Auflösung im Wasser eine Neupräparation (ohne Zugabe von frischem Fluoreszein) erfolglos blieb, also damit keine fluoreszierende Substanz mehr erhalten werden konnte. Inwieweit es sich hierbei um einen reinen photochemischen Zersetzungs Vorgang handelt, oder ob Luftsauerstoff an dieser Reaktion mitbeteiligt ist, bleibt dahingestellt.

#### VI. Einfluß von farblosen Beimengungen auf die Intensität, Dauer und Farbe des Phosphoreszenzlichtes

§ 22. Untersuchungen über den Einfluß von Zusätzen als Beimengungen organischer Phosphore liegen bisher nicht vor. Hier werden vorläufig nur einige orientierende Versuche in dieser Richtung mitgeteilt, die zeigen sollen, daß Salze als Zusätze auch bei organischen Phosphoren Änderungen der Intensität, Dauer und Farbe der Phosphoreszenz bewirken können. Ausgeschieden mußten stark gefärbte Salze werden, ferner jene, die bei der Herstellungstemperatur in Gegenwart des Aluminiumsulfat oxydierend wirken und dadurch den Leuchtstoff zer-

stören (Chlorate, Nitrate usw.) oder Jodide, die sich zersetzen und freies Jod abscheiden. (Arbeiten mit reinen Stoffen war Bedingung, da schon geringe Mengen Staub oder Filtermaterial die Intensität des Nachleuchtens stark herabsetzten).<sup>1)</sup>

Die Herstellung der Phosphore mit größeren Zusatzmengen mußte oftmals wiederholt werden, weil es einer gewissen Erfahrung und Übung bedarf, um den Zeitpunkt der richtigen Entwässerung bei der Präparation nicht zu verpassen. Öfter machte es auch Schwierigkeiten, durch gutes Vermengen während des Eindickungsprozesses die einzelnen Teilchen ininnige Wechselwirkung zu bringen. So wird es verständlich, daß die Eigenschaften dieser Phosphore bei sonst gleichen Herstellungsbedingungen (nach § 10) innerhalb gewisser Grenzen variieren. Benützt wurden nur die am besten gelungenen Präparate, die bei 140° keine geschmolzenen kompakten Stellen mehr besaßen und gleichmäßig gut erregbar waren.

§ 23. Um die Phosphore untereinander vergleichen zu können, wurde vorerst eine Intensitätsskala mit gut voneinander unterscheidbaren Stufen hergestellt. Sie bestand aus einer Serie Aluminiumsulfat-Fluoreszeinphosphoren mit verschiedenen Mengen Ammoniumsulfat als Beigabe. Alle Intensitäten wurden etwa eine Sekunde nach Erregung visuell geschätzt und verglichen. 8 bezeichnet dabei die Helligkeit des reinen Phosphors, 7, 6, 5, 4 und 3 die Intensität der aus 1 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und 0,08 mg Fluoreszein mit je 0,29, 0,383, 0,5, 0,61 bzw. 0,647 g Ammoniumsulfat bereiteten Phosphore.

In den meisten Fällen handelt es sich bei dem Vergleich um Emissionen, deren spektrale Verteilung gegenüber der Skala wenig abweicht. Trotz der Willkürlichkeit dieser Festsetzung sind die Angaben doch genügend genau, um nach dieser einfachen Methode ein gutes Bild der wesentlichsten Intensitätsänderungen zu erhalten.

§ 24. Die im folgenden angeführten Erscheinungen wurden, wenn nicht besonders erwähnt, an Aluminiumsulfat-Fluoreszeinphosphoren mit 0,08 mg Fluoreszein beobachtet. Es sollen nun die verwendeten Salze auf Grund gleicher oder ähnlicher Wirkung gruppenweise behandelt werden.

1) Da das Aluminiumoxyd eine schwache Base ist, so sind die Salze des Aluminiumions in wäßriger Lösung merklich hydrolytisch gespalten und reagieren deshalb sauer. In der Hitze nimmt diese Hydrolyse auch bei starken Säuren erhebliche Beträge an. Es wirkt dann z. B. die Schwefelsäure des Aluminiumsulfats organischen Substanzen gegenüber durch Wasserentzug kräftig verkohlend (vgl. auch § 11e Anmerkung) und dadurch auch Intensitätsverringend.

a)  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{SnSO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$ 

Diese Salze können bis über 100 Molprozent dem Aluminiumsulfat zugesetzt werden, ohne Intensität und Dauer des Nachleuchtens merkbar zu verändern. Erst bei größerer Konzentration beginnt die Intensität langsam abzunehmen.

b)  $\text{NH}_4^-$ , Li-, Na- und K-Sulfat

Jedes dieser Salze bewirkt anfänglich in geringer Menge eine Steigerung der Intensität, die im Maximum so groß sein kann, wie jene der glasig präparierten Phosphore (§ 10). Weitere Steigerung der Zusatzmenge bewirkt starke Intensitätsabnahme.

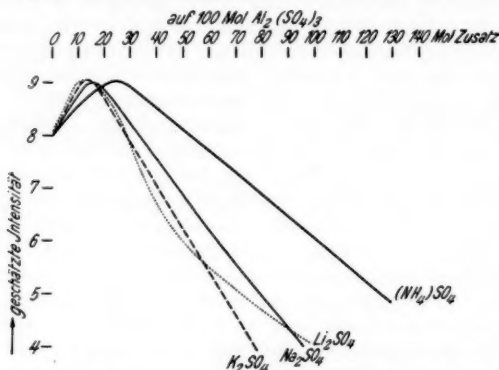


Fig. 4. Intensität der Aluminumsulfat-Fluoresceinphosphore mit Zusätzen  $\sim \frac{1}{3}$  Sek. nach Erregung

Fig. 4 bringt dies zur Anschauung. Während die Intensitätskurven von  $\text{NH}_4^-$ , Na- und K-Sulfat miteinander große Ähnlichkeit aufweisen, weicht die des  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  davon merklich ab. Diese Besonderheit mag vielleicht daran gelegen sein, daß  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  mit dem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  kein Doppelsalz (Alaun) zu bilden vermag. Die Farbe und Dauer der Phosphoreszenz wird dabei kaum verändert.

c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  und  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ 

erhöhen in sehr geringer Menge anfänglich etwas die Intensität, weitere Zugabe bewirkt starken Intensitätsabfall ohne die Dauer und Farbe der Phosphoreszenz zu beeinflussen.

Für  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  läßt sich der außerordentlich rasche Intensitätsabfall gut reproduzierbar erfolgen. Man findet hier einen etwa zehnmal so starken Abfall als mit Alkalisulfatzusätzen.



d)  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$

ändern weder Intensität noch Dauer, da diese Salze selbst, so wie das Aluminiumsulfat, als Grundsubstanz verwendet werden können.

e)  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$

Der Intensitätsabfall erfolgt nicht so rasch wie mit  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ , ist aber stärker als mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Mit wachsender Zusatzmenge wird die Farbe des Nachleuchtens immer gelber, die Nachleuchtdauer immer kürzer. Ein Phosphor mit  $\text{AlTi}(\text{SO}_4)_2$  gibt etwa 5 Sek. dauernde tiefgelbe Phosphoreszenz.

f)  $\text{HgSO}_4$

bewirkt schon in sehr geringer Menge starken Intensitätsabfall. Die Emission wird tiefgelb, der kurzwellige Teil des Spektrums verschwindet vollkommen. Ein Zusatz von 1 Mol  $\text{HgSO}_4$  auf 100 Mol  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  gibt etwa 3 Sek. dauerndes sattes Hellgelb. Besonders auffallend ist die außerordentlich helle, gelbe Fluoreszenz dieser Phosphore in ultravioletterm Licht.

g) Metallechloride

sind als Zusätze von sehr verschiedener Wirkung. Während z. B.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  schwache Abnahme der Intensität mit steigender Zusatzmenge bewirkt, fällt diese mit  $\text{HgCl}_2$  stark ab. Sehr auffällig ist der Einfluß von  $\text{ZnCl}_2$ : die Anfangsintensität wird erhöht, die Nachleuchtdauer verkürzt und zwar bei allen untersuchten mit verschiedenen Leuchtstoffen aktivierten Phosphoren. Besonders deutlich läßt sich dieser Einfluß mit Terephthalsäure als Leuchtstoff demonstrieren. Wird dieser Phosphor mit einer entsprechenden Menge  $\text{ZnCl}_2$  versetzt und zum Vergleich ein anderer ohne Zusatz gleichzeitig erregt, so leuchtet anfangs der Zusatzphosphor viel heller, nach wenigen Sekunden ist es aber umgekehrt: der reine Phosphor leuchtet nun hell weiter, während der andere rasch abnimmt. Diese erhöhte Anfangsintensität dürfte darauf beruhen, daß dieselbe Lichtsumme beider Phosphore verschieden rasch abgegeben wird.

Die Fluoreszeinphosphore erhalten mit  $\text{ZnCl}_2$  einen mehr gelben Farbton.

h) Bromide

Der Intensitätsabfall ist bei gleichen Molmengen noch stärker als bei den Chloridzusätzen. Die Bromide der Alkalimetalle ändern kaum merklich den Farbton der Emission, die

Eigenfärbung der Phosphore wird aber heller. In ultravioletttem Lichte fast keine Fluoreszenz.  $\text{ZnBr}_2$  verursacht bei den Fluoreszeinphosphoren dunkelgelbes Nachleuchten.

#### i) Borate

Verwendet wurden Alkaliborate. Während sich Orthoborsäure auch in feinsten mechanischer Verteilung als Zusatz nur so weit bemerkbar macht, als wie es die Beigabe eines unlöslichen indifferenten Stoffes mit sich bringt, bewirken Alkaliborate die Bildung von Borsäurephosphoren schon bei einer Temperatur von  $130^\circ\text{C}$ . Besonders deutlich tritt diese Umsetzung bei den Phenanthrenphosphoren zutage, da das Phosphoreszenzspektrum dieses Leuchtstoffes im Aluminiumsulfat anders geartet ist als in der Borsäure. In allen diesen Präparaten konnte freie Borsäure nachgewiesen werden.

#### VII. Ersatz des Aluminiums durch Beryllium, Zirkonium und Thorium, des Schwefels durch Selen

§ 25. Es war vorauszusehen, daß jenen in § 12 geforderten Bedingungen zur Erzielung guter Phosphoreszenz auch mit anderen Substanzen entsprochen werden könne, sofern beim Eindampfen ihrer Lösungen analoge Erstarrungsvorgänge eintreten. In Betracht kamen die Sulfathydrate des *Berylliums, Zirkoniums und Thoriums*, welche gleichfalls unter Aufblähen und Schaumbildung das Wasser verlieren. Es gelang auch tatsächlich, unter analogen Darstellungsbedingungen sehr gute Phosphore zu erhalten, die, soweit bisher zu übersehen, im allgemeinen ähnliche Eigenschaften besitzen wie die Aluminiumsulfatphosphore, in mancher Hinsicht jedoch von diesen auffällig abweichen. So ist z. B. die Phosphoreszenz des Berylliumsulfat-Fluoresceinphosphors nach längeren Wellenlängen verschoben (bei  $-180^\circ$  orangefarbenes Nachleuchten gegenüber dem reinen tiefen Gelb im Aluminiumsulfat bei der gleichen Temperatur).

*Die Stelle der Schwefelsäure kann durch die chemisch ähnlich wirkende Selenensäure ersetzt werden.* Damit präparierte Phosphore besitzen aber bei gleicher Anfangsintensität bedeutend kürzere Nachleuchtdauer.

Mit Tellursäure gelang es bisher nicht, Phosphoreszenzfähigkeit mit einem der genannten Stoffe zu bewirken, da die Salze der Tellursäure nur wenig Analogien mit den entsprechenden Sulfaten und Selenaten besitzen.

Alle diese reinen Phosphore, sowie die große Zahl der möglichen Mischphosphore wären noch eingehend zu be-

arbeiten, eine genauere spektroskopische Untersuchung dürfte manchen Aufschluß bringen über den Einfluß der einzelnen Komponenten der Grundsubstanz auf die Erregungsverteilung, auf die Intensität, Lage und Dauer der Emission.

§ 26. Bei der großen Mannigfaltigkeit und chemisch so verschiedenartigen Beschaffenheit der einlagerungsfähigen Leuchtstoffmoleküle in den diversen Grundmaterialien kann dabei von irgendeiner bestimmt definierten chemischen Bindung wohl nicht die Rede sein.

Bezüglich der neueren, sich an die Lenardschen Vorstellungen anlehrenden Bilder vom Mechanismus des Phosphoreszenzvorganges möchte ich auf die Arbeiten von R. Tomaschek<sup>1)</sup> und W. Bünger und W. Flechsig<sup>2)</sup> verweisen.

#### Zusammenfassung

1. Es werden allgemeine Erfahrungen bei der Darstellung von Phosphoren angeführt und daraus geschlossen, unter welchen Umständen eine phosphoreszenzfähige Einlagerung organischer Moleküle in anorganischem Grundmaterial stattfinden kann.

2. Die Herstellung einer Gruppe neuer, hoch aktiver Phosphore mit Aluminiumsulfathydrat als Grundmaterial wird mitgeteilt.

3. Es werden neue Versuche beschrieben, die zur Festlegung jener Bedingungen führten, welche zutreffen müssen, damit organische Leuchtstoffe in wasserhaltigen anorganischen Grundmaterialien Phosphoreszenzfähigkeit erlangen können.

4. Es wird versucht, die Phosphoreszenzfähigkeit auf die Ausbildung von Störungszonen mit bestimmten Kraftfelderkonfigurationen zurückzuführen.

5. Das Nachleuchten der Aluminiumsulfat-Fluoreszeinphosphore wird spektroskopisch untersucht und als Ursache der Farbenänderung die verschiedene Dauer und Intensität der Banden bei Temperaturänderungen festgestellt.

6. Ein Einfluß der Korngröße auf die Emission der Aluminiumsulfat-Fluoreszeinphosphore wird erkannt und auf Grund dieser Feststellung eine Erklärung der günstigen Wirkung der Fluoridzusätze bei den CaS-Phosphoren zu geben versucht.

7. Ein Beweis wird erbracht, daß die Erregungsverteilung der Aluminiumsulfat-Fluoreszeinphosphore nicht identisch sein kann mit jenem Spektralbereich, welches das Fluoreszein im

1) R. Tomaschek, Sitz.-Ber. Marburg 63. S. 119. 1928 u. Phys. Ztschr. 33. S. 878. 1932.

2) W. Bünger u. W. Flechsig, Göttinger Nachr. II. 9. S. 308. 1930.

Phosphor zerstört. Dabei wurde gefunden, daß Temperaturerhöhung die durch Licht bewirkte Leuchtstoffersetzung stark beschleunigt.

8. Der Einfluß einiger Zusätze auf Farbe, Intensität und Dauer des Nachleuchtens der Aluminiumsulfat-Fluoreszeinsphosphore wird untersucht.

9. An Stelle des Aluminiums konnten mit Beryllium, Zirkonium und Thorium und statt der Schwefelsäure auch mit Selensäure hoch aktive Phosphore hergestellt werden.

Es ist mir ein Bedürfnis, für die Gewährung aller Unterstützungen aus den Mitteln des Institutes zu dieser Untersuchung, sowie für das Interesse an dieser Arbeit Herrn Prof. H. Benndorf meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Graz, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 24. Mai 1933)

**Leitfähigkeits-  
und Dielektrizitätskonstantenmessung  
an Elektrolyten bis zu Wellenlängen von 1 m  
Von Paul Wenk<sup>1)</sup>**

(Mit 17 Figuren)

**Einleitung**

Vor einiger Zeit hat M. Wien<sup>2)</sup> den Nachweis erbracht, daß die von P. Debye und H. Falkenhagen<sup>3)</sup> errechnete Dispersion von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante (= D.K.) starker Elektrolyte mit dem Experiment gut übereinstimmt. Die Untersuchungen erstreckten sich auf wäßrige Lösungen von  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Ba}_3(\text{FeCy}_6)_2$  bei den Wellenlängen 10, 20 und 40 m.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun die Wiensche Barrettermethode, die eine *gleichzeitige* Messung von D.K. und Widerstand elektrolytischer Lösungen gestattet, auf kürzere Wellen auszudehnen, um so die Dispersionstheorie von P. Debye und H. Falkenhagen bis in ein Wellenlängengebiet von 1 m messend verfolgen zu können.

Für diesen Bereich liegen schon einige Untersuchungen<sup>4)</sup> vor, jedoch weichen die Meßresultate ziemlich stark voneinander ab. Auch wurden entweder nur die D.K. oder nur die Leitfähigkeit allein bestimmt.

Im folgenden soll eine Versuchsanordnung beschrieben werden, die Wechselstromgrößen bis zu einer Wellenlänge von der Größenordnung von 1 m mittels der Barrettermethode zu messen gestattet.

1) Gekürzte Jenaer Dissertation 1933.

2) M. Wien, Ann. d. Phys. [5] **11**. S. 429. 1931.

3) P. Debye u. H. Falkenhagen, Phys. Ztschr. **29**. S. 121. 1928; **29**. S. 401. 1928.

4) O. Blüh, Phys. Ztschr. **27**. S. 226. 1926 (Zus.-fass. Bericht); A. Deubner, Ann. d. Phys. [4] **84**. S. 429. 1927; H. Zahn, Ztschr. f. Phys. **51**. S. 350. 1928; H. Rieckhoff, Ann. d. Phys. [5] **2**. S. 577. 1929; F. Drake, W. Pierce, M. Dow, Phys. Rev. **35**. S. 613. 1930; J. Wyman, Phys. Rev. **35**. S. 623. 1930; E. May u. H. Schaefer, Ztschr. f. Phys. **73**. S. 452. 1931.

**I. Methode und Versuchsanordnung****Die Generatoren**

Für den Wellenbereich 2—5 m wurde ein Gegentakt-sender in der üblichen Schaltung nach Holborn<sup>1)</sup> verwendet. Fig. 1 gibt die Anordnung wieder. Als Senderröhren<sup>1)</sup> eignen sich die Telefunkenröhren RE 134 gut. Durch Verändern der Betriebsverhältnisse wurde der beste Wirkungsgrad bei guter

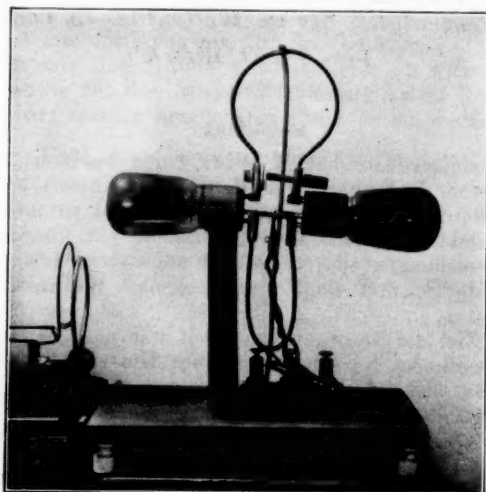


Fig. 1

Konstanz festgestellt. Der Bau des Generators für die Wellenlänge 1,4 m war auch in der heutigen Zeit, trotzdem die Röhrentechnik schon sehr weit fortgeschritten ist, mit erheblichen Schwierigkeiten<sup>2)</sup> verknüpft. Für meine Messungen brauchte ich nicht nur einen Sender mit genügend kleiner Wellenlänge, sondern bei der großen Empfindlichkeit, die man mit der Barrettermethode erzielt, mußte der Sender große Amplituden- und Frequenzkonstanz besitzen. Die verschiedenen Generatoren, die untersucht wurden, erwiesen sich als

1) L. Rhode, *Jahrb. d. drahtl. Tel.* **40**, S. 3, 1932.

2) Die T.M.C.-Röhren der Radio Compagnie des Lampes sind im Handel nicht mehr erhältlich.

nicht brauchbar. Ein Gegentaktsender, bestückt mit indirekt netzgeheizten Telefunkenröhren REN 904, zeigte die stärksten Schwankungen bei ziemlich großer Hochfrequenzleistung. Diese Schwankungen sind wahrscheinlich durch schlechte Kontaktführung zur emittierenden Schicht bedingt. Auch Sender in Barkhausenkurzschaltung, kombiniert mit Gill-Morellschwingungen, zeigten trotz beachtlicher Intensität auch Hochfrequenzschwankungen.<sup>1)</sup> Für meine Elektrolytmessungen benutzte ich dann eine indirekt netzgeheizte TEKA TE-Röhre 4U 130, die mir freundlicherweise von Dr. Pfetscher aus dem Techn.-Phys. Institut Jena überlassen wurde. Diese Röhre arbeitet gut in der sogenannten Dreipunktschaltung.<sup>2)</sup> Trotzdem mußte noch im unterlasteten Zustand (Sendeenergie etwa 0,3 Watt) gearbeitet werden, um mit diesem Sender Amplituden- und Frequenzkonstanz zu bekommen.

Die Wellenlänge der verschiedenen Sender wurde mit einem stabil gebauten Lechersystem auf 1 % (absolut) eingestellt und mit einem geeichten Absorptionswellenmesser dauernd kontrolliert. Die Messungen selbst wurden im Kellergeschoß des Institutes ausgeführt, um möglichst frei von äußeren Störungen zu sein. Ortsveränderungen von Personen und Gegenständen innerhalb von 5 m machten sich, da die Apparatur äußerst empfindlich war, mehr oder weniger bemerkbar. Um diese schädlichen Einwirkungen auf ein Minimum herabzudrücken, wurde jedes Strahlen des Senders möglichst vermieden, und die endgültigen Beobachtungen wurden während der Nacht ausgeführt.

#### Die Barrettermethode bei sehr kurzen Wellenlängen

Für Messungen der Wechselstromgrößen  $C$ ,  $R$ ,  $L$  bei der Wellenlänge  $\lambda = 10$  m ist die von M. Wien<sup>3)</sup> und O. Neese<sup>4)</sup> entwickelte Barrettermethode wegen großer Empfindlichkeit und Einfachheit der Anordnung am geeignetsten.<sup>5)</sup> Ich benutzte diese Methode für gleichzeitige Widerstands- und Kapazitätsmessungen bis zu einer Wellenlänge von etwa 1 m.

Im Prinzip ist die von mir verwandte Schaltung dieselbe, wie sie schon die genannten Autoren benutzten. Fig. 2 gibt die Anordnung der einzelnen Schaltelemente wieder. Die hoch-

1) Diese Störungen lagen an dem wackligen Innenaufbau, da mir nur sehr alte Schottrohren zur Verfügung standen.

2) O. Pfetscher u. R. Beck, Phys. Ztschr. **33**, S. 242. 1932.

3) M. Wien, Ann. d. Phys. [5] **11**, S. 429. 1931.

4) O. Neese, Ann. d. Phys. [5] **8**, S. 929. 1931.

5) M. Wien, Phys. Ztschr. **31**, S. 793. 1930.





durch  $W_2$  angedeutet) untergebracht, damit keine direkte Beeinflussung der Resonanzzweige stattfinden kann. Die Konstanz des Barretters war so gut, daß der Galvanometeraussschlag, trotz mehrerer Stunden dauernder Hochfrequenzbeeinflussung, höchstens um einen Skalenteil schwankte. Dies ist natürlich nur möglich, wenn auch der Sender konstant schwingt. (Fig. 3



Fig. 3

zeigt den Barretter unabgeschirmt.) Die gute Konstanz und die große Empfindlichkeit des Barretters, sowie die geringe Energie des Senders (dadurch nur minimale Erwärmung des Elektrolyten) ermöglichen es, den Generator dauernd schwingen zu lassen und nicht wie bei den früheren Messungen, den Generator durch Unterbrechen des Gitter- oder des Anodenstromes ein- und auszuschalten, wodurch bei diesen kurzen Wellen sicherlich Frequenzsprünge verursacht werden.

#### Prüfung der Apparatur

Um die Apparatur auf Empfindlichkeit und Genauigkeit zu prüfen, wurde folgendermaßen verfahren. Man stellt die beiden Zweige auf Resonanz ein. Dies ist nicht unbedingt notwendig, im Vergleichszweig genügt ein *einmaliges* Einregulieren der

Kapazität  $C_k$ , bis im Barrettergalvanometer nur noch ein kleiner Ausschlag vorhanden ist. Im Meßzweig befindet sich das Meßgefäß (Fig. 4), in ähnlicher aber kleinerer Form wie es schon M. Wien benutzte. Durch Verändern von  $C_v$  kompensiert man die Selbstinduktion des Meßzweiges und erhält so eine Resonanzkurve, aus deren Lage und Höhe auf die

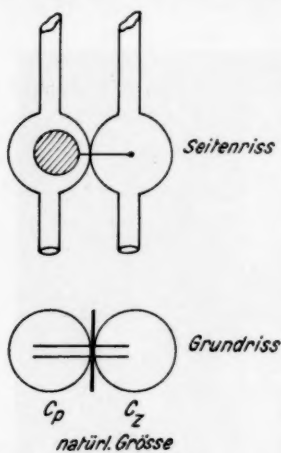


Fig. 4. Meßgefäß

Leitfähigkeit und D.K. der im Meßgefäß befindlichen Flüssigkeit geschlossen werden kann. Es arbeitet sich am besten, wenn der Galvanometerausschlag vom Resonanzpunkt klein ausfällt. Ist der Resonanzausschlag zu groß geworden, so genügt ein Nachregulieren vom Kondensator  $C_i$  im Vergleichszweig, um für den Scheitelpunkt der Resonanzkurve nur kleine Galvanometerausschläge zu bekommen. Dies ist ein Vorteil der Barrettermethode gegenüber der Resonanzmethode. Die Lage des Maximums kann wegen der größeren Empfindlichkeit viel sicherer festgestellt werden. Durch Verändern der D.K. und der Leitfähigkeit um bekannte Bruchteile kann man mühelos die Empfindlichkeit feststellen.

Z. B.: Eine Widerstandsänderung um 2,3 % bedingt eine Verschiebung der Resonanzkurve um 18,5 Skt. nach oben (Scheitelhöhe) und 22,5 Skt. seitlich. Da die Meßanordnung auf 1 Skt. einstellbar und ablesbar ist, so hat man also eine Empfindlichkeit pro

$$1 \text{ Skt.} = 1 \text{ ‰ (seitlich)}$$

$$1 \text{ Skt.} = 1,2 \text{ ‰ (Scheitelhöhe)}$$

für Widerstandsänderungen. Analog erhält man bei einer D.K.-Änderung von 1,1 % in  $C_p$  eine Verschiebung der Resonanzkurve um - 19 Skt. in die Höhe, d. h. also um + 19 Skt. nach unten, nach der Abszissenachse zu und nur 1 Skt. seitwärts. Während die seitliche Verschiebung kaum merklich ist, erhält man bereits eine Höhenverschiebung von 1 Skt. für 0,6 ‰ Änderung.

Gewöhnlich findet gleichzeitig eine seitliche und eine Höhenverschiebung statt. Über die Genauigkeit läßt sich folgendes aussagen. Je höher die Frequenz wird, um so größer kann die Leitfähigkeit sein, bei der die D.K. noch genau genug gemessen werden kann, um so ungenauer wird aber die Messung der Leitfähigkeit, wenn sie klein ist.

#### Fehlerbetrachtung

Ein prinzipieller Fehler kann durch ungewollte Änderung der Spannungsverteilung im Meßzweig entstehen, z. B. bei großer Änderung der D.K. im Hauptgefäß  $C_1$  oder im Nebengefäß  $C_2$ . Um die Größe dieses Fehlers festzustellen, wurde die D.K. in  $C_1$  um 70 % verändert bei einer Wellenlänge von etwa 2,6 m. Der Fehler, der dann bei der Bestimmung des Kapazitätsverhältnisses von  $C_2/C_1$  ermittelt wurde, betrug 2 %. Doch da bei meinen Messungen die zu kompensierenden D.K.-Effekte in der Größenordnung von 10 % liegen (maximal), so würde also der Fehler etwa 0,3 % betragen, also noch innerhalb der Genauigkeitsgrenze liegen. Das Meßgefäß war so in die Apparatur eingebaut, daß schädliche Querkapazitäten zu den umliegenden Leiterteilen möglichst vermieden wurden. Aus Fig. 3 ist die Ansaugvorrichtung zur Füllung dieser beiden Gefäße ersichtlich. Diese war so mit dem Meßgefäß verbunden, daß beim Füllen jede Berührung unterblieb. Nach dem Grundsatz: „Mechanische Festigkeit bedingt elektrische Stabilität“, wurde der Aufbau der Gesamtapparatur vorgenommen. Die einzigen mechanischen Änderungen während der Messung wurden an dem Kondensator  $C_2$  vorgenommen, doch diese waren derart gering, daß sie mit einem Mikroskop abgelesen werden mußten. Bei der eigentlichen Messung, d. h. also bei Aufnahme der Resonanzkurvenpunkte war der Beobachter 5 m von der abgeschirmten Apparatur entfernt.

Die Temperaturschwankungen, bedingt durch die Unregelmäßigkeit der Dampfheizung des Jenaer Phys. Instituts, sind wohl eine der Hauptfehlerquellen. Da kein Thermostat verwendet werden konnte, mußte das Zimmer auf möglichst konstanter Temperatur gehalten werden. Außerdem treten noch geringe Temperaturschwankungen im Elektrolyten bei der Kompensation des Leitfähigkeitseffektes auf (durch absichtlich vorgenommene geringe Konzentrationsänderungen).

Bei den Messungen mit  $l = 5,05$  m und  $l = 2,64$  m sind Intensitätsschwankungen der Sender aus schon weiter oben erörterten Gründen nicht zu befürchten. Dagegen konnte bei

dem Sender für  $l = 1,4$  m Konstanz nur auf Kosten der Energie erhalten werden.

Irgendwelche äußere Einwirkungen, z. B. fremde Sender mit ähnlicher Wellenlänge, konnten sofort erkannt werden, da jede Aufnahme der drei Punkte der Resonanzkurve mehrmals vorgenommen wurde.

## II. Anwendung auf Elektrolyte

Formeln<sup>1)</sup> der Theorie von P. Debye und H. Falkenhagen

Um die gemessenen Effekte und Abweichungen besser verstehen zu können, sind im folgenden die Formeln der Theorie<sup>2)</sup> nochmals zusammengestellt.

Es bedeuten in nachstehenden Formeln:

$$\begin{aligned} \epsilon &= 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ E.S.E.} \\ k &= 1,372 \cdot 10^{-16} \text{ Erg/Grad} \\ N &= 6,06 \cdot 10^{23} \\ T &= \text{absolute Temperatur} \\ z_i &= \text{Wertigkeiten} \\ m &= \text{Äquivalentkonzentration je } 1000 \text{ cm}^3 \\ \kappa &= \text{absolute Leitfähigkeit} \\ D &= \text{D.K. des Lösungsmittels} \\ l_i &= \text{Beweglichkeiten in technischen Einheiten} \\ \omega &= \text{Kreisfrequenz} = 2\pi\nu \\ \eta &= \text{Zähigkeit} \left[ \frac{\text{Dyn.} \cdot \text{sec}}{\text{cm}^2} \right] \\ q &= \frac{z_1 \cdot z_2 (l_1 + l_2)}{(z_1 + z_2) (z_2 l_1 + z_1 l_2)} \\ \Theta &= 8,85 \cdot 10^{-14} \frac{D}{\kappa_\infty} \quad (\Theta = \text{Relaxationszeit}). \end{aligned}$$

Die elektrophoretische und die Relaxationskraft verursachen, daß die Äquivalentleitfähigkeit eines starken Elektrolyten gegenüber der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung  $\lambda_\infty$ , wo die interionischen Kräfte noch nicht wirken können, für endliche Konzentration abnimmt.

$$\lambda = \lambda_\infty - \lambda_I - \lambda_{II} - \lambda_{III}.$$

1) Vgl. M. Wien, *Ann. d. Phys.* [5] 11. S. 430. 1931.

2) In dem neuerschienenen Buch „Elektrolyte“ von Prof. Dr. Hans Falkenhagen findet man die Theorie von allen Seiten beleuchtet. Auch G. Joos (*Phys. Ztschr.* 24. S. 755. 1928) gibt eine theoretische Deutung von Spannungs- und Frequenzabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Elektrolyte.

$\frac{\lambda_1}{\lambda_\infty}$ : Der Relaxationseffekt rührt von der Verteilung der Ionen her.

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_\infty} = - \frac{19,72 z_1 z_2 (z_1 + z_2)^{1/2} \cdot 10^5 \cdot q}{(D T)^{1/2} (1 + \sqrt{q})} \cdot \sqrt{m}.$$

$\frac{\lambda_{II}}{\lambda_\infty}$ : Der elektrophoretische Effekt ist auf die Änderung der inneren Reibung zurückzuführen.

$$\frac{\lambda_{II}}{\lambda_\infty} = - \frac{29,0 \cdot (z_1 + z_2)^{1/2}}{\eta (D T)^{1/2} \cdot \lambda_\infty} \cdot \sqrt{m}.$$

$\lambda_{III}$  ist die Verminderung der Leitfähigkeit durch unvollständige Dissoziation der Lösung. Bei verdünnten Lösungen starker Elektrolyte ist diese Verminderung gleich Null zu setzen. Für den Ionenkonzentrationseffekt erhält man dann:

$$\frac{\lambda_1 + \lambda_{II}}{\lambda_\infty} = - \left( \frac{19,72 \cdot z_1 z_2 (z_1 + z_2)^{1/2} \cdot 10^5 \cdot q}{(D T)^{1/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{29,0 (z_1 + z_2)^{1/2}}{\eta (D T)^{1/2} \lambda_\infty} \right) \sqrt{m}.$$

Man nennt obigen Ausdruck das Wurzelgesetz des Konzentrationseffektes der Leitfähigkeit. Analog erhält man nach Debye-Falkenhagen für die D.K. den Ausdruck:

$$\frac{\Delta D'}{D} = \frac{D_\infty - D}{D} = \frac{397 \cdot z_1 z_2 \sqrt{z_1 + z_2} \cdot \sqrt{q}}{D^{1/2} \cdot 2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{q}}\right)^2} \cdot \sqrt{m}.$$

Bei Hochfrequenz tritt zu dem relativen Relaxationseffekt und zu der Änderung der D.K. noch der Zeiteffekt hinzu, der die Dispersion verursacht. Der zu messende absolute Zeiteffekt der Leitfähigkeit wird also:

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\lambda_I}{\lambda_\infty} \left[ 1 - \frac{\lambda_\omega}{\lambda_I} \right].$$

I
II

$\frac{\lambda_I}{\lambda_\infty}$  ist frequenzunabhängig, wächst mit  $\sqrt{m}$  und noch stärker mit der Wertigkeit.  $\frac{\lambda_\omega}{\lambda_I}$  ist eine Funktion von  $\omega \Theta$ , damit also auch von  $m$  und kann aus den von Debye und Falkenhagen errechneten Tabellen entnommen werden. Der Effekt wird groß bei großem  $\omega$ , sowie bei kleinem  $\lambda_\infty$  — bei großer Viskosität des Lösungsmittels. Bleibt die Frequenz konstant, so nimmt  $1 - \frac{\lambda_\omega}{\lambda_I}$  zu mit  $\omega \Theta$ , also mit  $\frac{1}{m}$ . Wie später aus den theoretischen Kurven ersichtlich, wird für ein bestimmtes  $m$  ein Maximum des Effektes erreicht.

Zu dem Konzentrationseffekt der D.K. tritt bei Hochfrequenz multiplikativ der Faktor des Zeiteffektes hinzu. Der zu messende Effekt wird bei der Frequenz  $\omega$ :

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{D_{\infty} - D}{D} \cdot \frac{\Delta D_{\omega}}{\Delta D}$$

I
II

Auch hier ist der Faktor I frequenzunabhängig. Der Faktor II ist wieder eine Funktion von  $\omega \Theta$  und ist aus den von Falkenhagen und L. Vernon<sup>1)</sup> aufgestellten Tabellen zu entnehmen.

Nach diesen angegebenen Formeln wurden die im folgenden mitgeteilten theoretischen Effekte für verschiedene Konzentrationen und für verschiedene Frequenzen ausgerechnet ( $T = 291^{\circ} \text{C}$ ).

#### Meßergebnisse

##### Meßbeispiel

Die zu untersuchende Lösung wird in der Flüssigkeitszelle  $C_v$  (in  $C_v$  befindet sich destilliertes Wasser) mit einer Vergleichs-

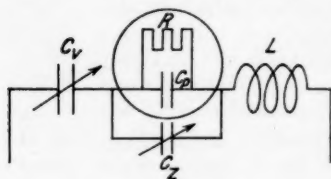


Fig. 5. Meßzweig

flüssigkeit, z. B. NaCl, ausgetauscht. Die Potentialverteilung, die Kapazität, die Selbstinduktion und der Widerstand sollen im Meßzweig (Fig. 5) unverändert bleiben. Dann muß auch die Resonanzkurve in Lage und Höhe dieselbe bleiben. Bringt man nun in die Flüssigkeitszelle einen Elektrolyten, der gegenüber der Vergleichsflüssigkeit eine andere D.K. und eine andere Hochfrequenzleitfähigkeit besitzt bei gleich eingestellter Niederfrequenzleitfähigkeit, so bekommt man eine Verschiebung der Resonanzkurve. Das Meßprinzip besteht nun darin, die Effekte rückgängig zu machen, d. h. sie zu kompensieren, z. B. den Widerstand durch Konzentrationsänderungen und die D.K. durch Ändern des flüssigen Dielektrikums in  $C_v$ . Man kompensiert so lange, bis man bei den gleichen Kondensatoreinstellungen von  $C_v$  die ursprüngliche Resonanzkurve (mit NaCl) erhält.

Beispiel:  $\text{Ba}_3(\text{FeCy}_{6/2}) \rightarrow \text{NaCl}$ . Wellenlänge:  $l = 2,64 \text{ m}$ .  
 $\kappa = 70 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $t = 19^{\circ} \text{C}$ ).

1) H. Falkenhagen u. L. Vernon, *Phys. Ztschr.* **33**, S. 218. 1932.



## Verlauf des Versuchs:

A: Einsaugen von NaCl in  $C_p$  (Flüssigkeitszelle mit relativ großer Kapazität). Messen des Widerstandes mit Kohlrauschbrücke. In  $C$  befindet sich dest. Wasser (Flüssigkeitszelle mit kleinerer Kapazität). Aufnahme der drei Punkte der Resonanzkurve (Scheitelpunkt, zwei gleiche Seitenpunkte). Wiederholung der niederfrequenten Widerstandsmessung.

B: Einsaugen des zu messenden Elektrolyten in  $C_p$ . In  $C$  befindet sich eine Wasser-Acetonmischung, die D.K. des Gemisches wird indirekt durch Bestimmung des spez. Gewichtes mit einer empfindlichen Mohrschen Waage ermittelt. Die Konzentration des Elektrolyten und die Aceton-Wassermischung werden so lange variiert, bis man bei gleicher Einstellung von  $C_p$  (wie unter A) dieselben Galvanometerausschläge erhält. Bestimmung der Niederfrequenzleitfähigkeit mit Kohlrauschbrücke und Bestimmung des spez. Gewichtes der Wasser-Acetonmischung.

C: Wiederholung von A.

Das Ausprobieren der Lösungen bis die Resonanzkurven zur Deckung kommen, dauert 5—20 Min. Um die Versuchsdauer abzukürzen, stellt man sich einen geringen Vorrat des zu untersuchenden Elektrolyten mit der richtigen Leitfähigkeit her und auch die soeben ermittelte Aceton-Wassermischung. Dann wiederholt man die Messung: A. Bezugselektrolyt  $\rightarrow$  B. MeBelektrolyt  $\rightarrow$  C. Bezugselektrolyt. Diese Messung mit bereits eingestellten Flüssigkeiten dauert dann nur 3—5 Minuten.

## Resonanzkurven

A. NaCl		$R = 246,0 \text{ Ohm, in } C_s: \text{H}_2\text{O}$	
$C_p$			
$42^\circ$	164—235 Skt.	Galvanometerausschläge	
$44,6^\circ$	244 "	"	"
$43,3^\circ$	322 "	"	"
B. $\text{Ba}_3(\text{FeCy}_6)_2$		$R = 263,3 \text{ Ohm, in } C_s: \text{H}_2\text{O} + \text{Aceton}$	
		$\sigma = 0,993$	
$C_p$			
$42^\circ$	164—234, 233 Skt.	Galvanometerausschläge	
$44,6^\circ$	242, 244 "	"	"
$43,3^\circ$	323, 322 "	"	"
C. NaCl		$R = 246,0 \text{ Ohm, in } C_s: \text{H}_2\text{O}$	
$C_p$			
$42^\circ$	164—234 Skt.	Galvanometerausschläge	
$44,6^\circ$	243 "	"	"
$43,3^\circ$	322 "	"	"

Die genaue Übereinstimmung der Resonanzkurven nach Lage und Höhe erhielt ich, nachdem die Leitfähigkeit der  $\text{Ba}_3(\text{FeCy}_6)_2$ -Lösung um 6,60 % erniedrigt wurde, gegenüber derjenigen der NaCl-Lösung. Im Nebengefäß  $C_2$  mußte das destillierte Wasser mit einer Aceton-Wassermischung vertauscht werden. Die prozentuale D.K.-Erhöhung des gemessenen Elektrolytes gegenüber NaCl beträgt dann  $\frac{\Delta D}{D} = 0,8 \%$ . Die Relativmessung ergibt also:

$\text{Ba}_3(\text{FeCy}_6)_2$  gegen NaCl

$$\frac{\Delta R}{R} = -6,6 \%, \quad \frac{\Delta D}{D} = 0,8 \%$$

Um nun die wirkliche Hochfrequenzleitfähigkeit und D.K. zu bekommen, muß man die theoretisch berechneten kleinen Effekte von NaCl noch hinzufügen.

$$\text{NaCl}_{\text{th}} \quad \bar{\nu m} = 0,086 - 0,81 \%, \quad + 0,1 \%$$

Also die wirklichen Änderungen betragen bei Hochfrequenz für

	$\text{Ba}_3(\text{FeCy}_6)_2$	$\bar{\nu m} = 0,08$
gemessen	$-6,6 \%$	$+0,8 \%$
(NaCl) berechnet	$-0,81 \%$	$+0,1 \%$
	$\frac{\Delta R}{R} = -7,41 \%$	$+0,9 \% = \frac{\Delta D}{D}$

Man kann auch nach Angaben von M. Wien<sup>1)</sup> die Galvanometerausschläge vorher eichen, dann die beiden Resonanzkurven nur nahezu zur Deckung bringen und an diese rohe Messung noch eine Korrektur hinzufügen. Doch müssen diese Korrekturen klein sein, da sie sonst Fehler verursachen. Aus diesem Grund sah ich von einer Korrektur meistens ab und brachte bei meinen Messungen die Kurven bis auf 1 Skt. zur Deckung.

#### Meßkurven

Die Messungen wurden an vier Salzen, an einer starken und an einer schwachen Säure ausgeführt. Die folgenden Figuren zeigen die Ergebnisse. Da die Mitteilung der Tabellen

1) M. Wien, *Ann. d. Phys.* [5] 11. S. 440. 1931.

zuviel Raum erfordert hätte, wurden die Ergebnisse nur graphisch dargestellt. Die ausgezogenen Kurven stellen die, nach den schon erwähnten Formeln, berechneten Effekte bei  $T = 291^\circ \text{C}$  dar.

Zur Erläuterung soll zuerst ein Beispiel durchgeführt werden, und zwar die Zahlen für Leitfähigkeits- und D.K.-Änderungen an Magnesiumsulfat bei der Wellenlänge 2,64 m.

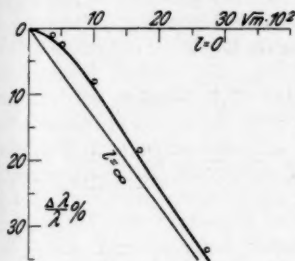


Fig. 6.  $\text{MgSO}_4$ .  $l = 2,64$  m.  
Leitfähigkeit

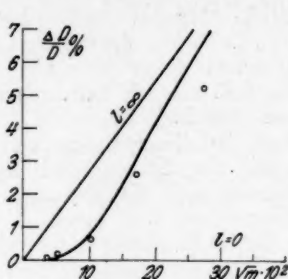


Fig. 8.  $\text{MgSO}_4$ .  $l = 2,64$  m.  
Dielektrizitätskonstante

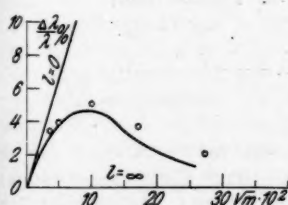


Fig. 7.  $\text{MgSO}_4$ .  $l = 2,64$  m.  
Zeiteffekt der Leitfähigkeit

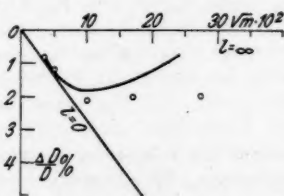


Fig. 9.  $\text{MgSO}_4$ .  $l = 2,64$  m.  
Dielektrizitätskonstante

In den Figg. 6—9 sind die theoretischen Werte der beiden obengenannten Effekte als Kurven aufgezeichnet, während die Beobachtungen als kleine Kreise eingetragen sind. Als Abszisse ist stets die Wurzel aus der Äquivalentkonzentration aufgetragen, als Ordinate in der Fig. 6 die prozentuale Änderung der Leitfähigkeit. Sie liegt zwischen den Werten für langsame Schwingungen (gerade Linie  $l = \infty$ ) und den Werten für unendliche hohe Frequenzen ( $l = 0$  Abszisse), bei denen der Konzentrationseffekt zu Null wird. (Relativer Zeiteffekt.) Um

den Zeiteffekt selbst deutlich hervortreten zu lassen, ist in Fig. 7 die Abweichung der Leitfähigkeit bei Hochfrequenz gegenüber der Leitfähigkeit bei Niederfrequenz aufgetragen. Entsprechend ist in Fig. 8 die Änderung der D.K. bei Hochfrequenz gegenüber der D.K. des Lösungsmittels aufgezeichnet. In Fig. 9 ist der Zeiteffekt selbst aufgetragen. Es liegen demnach den Messungen des Zeiteffektes der Leitfähigkeit bei Hochfrequenz die Leitfähigkeit bei langsamen Schwingungen zugrunde, dagegen müssen die D.K.-Werte von Lösungen mit den D.K.-Werten des reinen Lösungsmittels verglichen werden. Der Grund dieser Verschiedenheit der beiden Effekte liegt darin, daß man die D.K. von Elektrolytlösungen bei sehr langsamen Schwingungen nicht messen kann. Für unsere Darstellung ist dieser Unterschied offenbar nicht von Bedeutung.

Bei der Zusammenstellung der jetzt zu besprechenden Ergebnisse sind die Messungen entsprechend den Figg. 7 und 9 wiedergegeben, und zwar ist der Zeiteffekt der Leitfähigkeit und der D.K. direkt untereinander aufgezeichnet, damit man sofort den Zusammenhang der beiden Zeiteffekte erkennen kann.

#### Besprechung der Ergebnisse

Betrachtet man zuerst die Versuchsergebnisse der 1.2 wertigen Salze ( $K_2SO_4$  und  $Li_2SO_4$ ), so erkennt man eine ziemlich gute zahlenmäßige Übereinstimmung der Meßpunkte mit den theoretisch berechneten Kurven. Tab. 1 gibt eine Gegenüberstellung des maximalen Zeiteffekts von Kaliumsulfat mit Lithiumsulfat wieder bei drei verschiedenen Wellenlängen. Man erkennt auch hier eine gute zahlenmäßige Übereinstimmung. Diese beiden Lösungen besitzen das gleiche Anion. Die Verschiedenheit der Beweglichkeit des Kations  $K = 64,6$  und  $Li = 33,4$  bei  $T = 291^\circ$  bedingt in der Theorie eine Vergrößerung der Effekte bei Lithiumsulfat. Diese Vergrößerung und die Lage der Maxima wird durch das Experiment, wie aus der Tabelle ersichtlich, gut bestätigt.

Tabelle 1  
Maximaler Zeiteffekt bei Leitfähigkeit

$K_2SO_4$				$Li_2SO_4$		
$l$	$\sqrt{m}$	beob.	ber.	$\sqrt{m}$	beob.	ber.
1,41 m	0,1	2,4%	2,2%	0,125	3,0%	2,8%
2,64	0,08	1,8	1,6	0,09	2,1	2,0
5,05	0,06	1,3	1,1	0,065	1,4	1,5

Mehr kann man schon aussagen bei den Salzen höherer Wertigkeit, da mit letzterer die Differenzen größer werden.

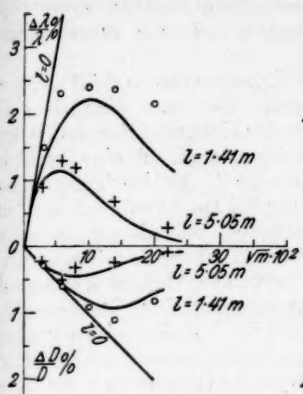


Fig. 10.  $K_2SO_4$ .

Zeiteffekt der Leitfähigkeit und der D.K.

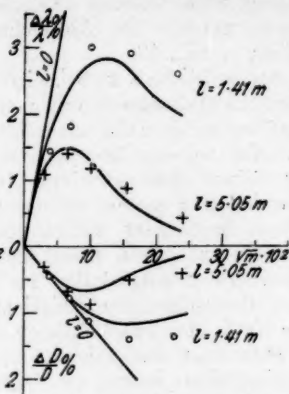


Fig. 11.  $Li_2SO_4$ .

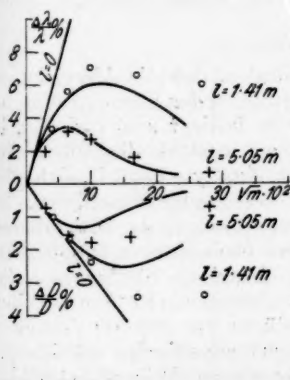


Fig. 12.  $MgSO_4$ .

Zeiteffekt der Leitfähigkeit und der D.K.

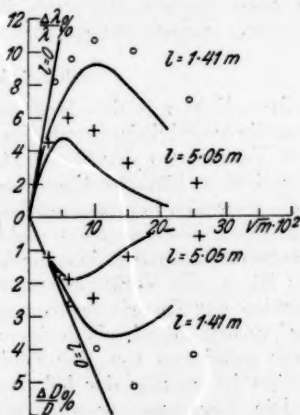


Fig. 13.  $Ba_3(FeCy)_2$ .

Fig. 10—13 zeigen, daß bei der größten Wellenlänge, die verwandt wurde, die Übereinstimmung der Widerstandsänderung mit der Theorie noch recht gut ist.

Doch je kürzer die Wellenlänge wird, um so größer werden mit zunehmender Konzentration die Abweichungen zwischen Messung und Theorie (Diskussion folgt weiter unten). Am größten werden die Abweichungen bei den Messungen an  $\text{Ba}(\text{FeCy})_2$ , Fig. 13.

Spiegelbildlich zum Leitfähigkeitseffekt verhält sich der Dielektrizitätskonstantenüberschuß. Es ergab sich stets eine Vergrößerung der D.K. mit steigender Konzentration und Wertigkeit. Da bei den älteren Messungen auch oft eine Verkleinerung (ältere Meßergebnisse: 10–20% Erniedrigung, neuere Beobachtungen keine Veränderung bei Hochfrequenz) des D.K.-Effektes beobachtet wurde, habe ich bei diesen Messungen besonders auf diesen Effekt geachtet, aber nie eine derartige Verkleinerung festgestellt. Es muß aber betont werden, daß meine Beobachtungen Relativmessungen sind (Bezugselektrolyt =  $\text{NaCl}$ , also kein Vergleich mit der D.K. des reinen Wassers).

Man kann aus obigen Versuchsergebnissen schließen, daß die Dispersionstheorie von Debye-Falkenhagen bis in ein Wellenlängengebiet von etwa 1 m gut bestätigt wird. Da die theoretischen Betrachtungen nur für verdünnte Lösungen gelten, so ist es an sich nicht weiter verwunderlich, daß in einem Bereich stärkerer Konzentrationen Abweichungen auftreten. Jedoch suchen wir nach Erklärungsmöglichkeiten.

#### Abweichungen

Man sieht aus den Meßresultaten, daß die Abweichungen durch die Wertigkeit, durch Vergrößern der Konzentration und durch Verkleinern der Wellenlänge bedingt sind (vgl. Fig. 14).

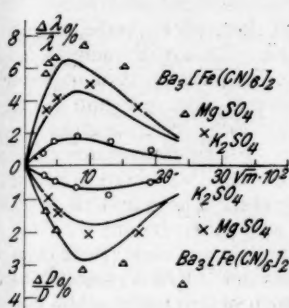
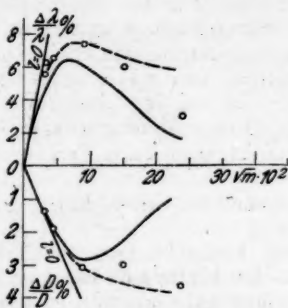
Bei den höherwertigen Salzen besteht die Möglichkeit, trotzdem es sich hier um starke Elektrolyte handelt, daß diese bei größerer Konzentration nicht vollständig dissoziieren. Dadurch könnte man vielleicht die Abweichungen der D.K. erklären. Auch könnte die Verkleinerung des beobachteten D.K.-Effektes gegenüber der Theorie durch eine elektrische Sättigungserscheinung<sup>1)</sup> verursacht sein, da in einem Abstand von  $10^{-7}$  cm von einem einfach geladenen Ion eine Feldstärke von 200 000 Volt/cm zu erwarten ist, analog der bekannten magnetischen Sättigung.

Die Vergrößerung des gemessenen Widerstandseffektes gegenüber der Theorie nach kürzeren Wellen ist ganz deutlich zu erkennen, doch bleibt die Form der Kurve erhalten. (Vgl. Messungen von M. Wien<sup>2)</sup> an  $\text{MgSO}_4$  bei  $l = 10$  m). Man er-

1) P. Debye u. H. Hückel, *Phys. Ztschr.* 24. S. 205. 1923.

2) M. Wien, *Ann. d. Phys.* [5] 11. S. 450. 1931.

kennt dort, daß die experimentelle Kurve des Zeiteffektes der Leitfähigkeit bei  $l = 10$  m unter der theoretischen Kurve bei großer Verdünnung liegt, um sich dann mit steigender Frequenz nach größeren Werten zu verschieben.

Fig. 14.  $l = 2,64$  m.Fig. 15.  $\text{Ba}_3(\text{FeCy}_6)_2$ .  $l = 2,64$  m.

#### Einführung der Endrelaxationszeit

Nach M. Wien kann man die Abweichungen auch noch folgendermaßen deuten. Die Formel der Relaxationszeit lautet

$$\Theta = \frac{8,85 \cdot 10^{-14} \cdot D}{\kappa_{\infty}},$$

wenn  $D = \text{D.K. des Lösungsmittels}$ ,  $\kappa_{\infty} = \frac{\lambda}{\kappa \cdot l_{\infty}}$  ist. Die obige „Anfangsrelaxationszeit“ ist wohl bei Beginn der Bildung der Ionenatmosphäre die maßgebende. Führt man in  $\Theta$  für die wahre Leitfähigkeit  $\kappa$  und für  $D$  die D.K. der Lösung  $D_L$  ein, die beide schon für langsame Schwingungen wirksam sind, so erhält man für die „Endrelaxationszeit“

$$\Theta' = \frac{8,85 \cdot 10^{-14} D_L}{\kappa}.$$

Dies wurde nun für  $\text{Ba}_3(\text{FeCy}_6)_2$  (Wellenlänge = 2,64 m) ausgeführt. Fig. 15 zeigt die Resultate.

Die ausgezogene Kurve zeigt die Berechnung mit der Anfangsrelaxationszeit. Die gestrichelten Kurven bedeuten die berechneten Effekte mit der Endrelaxationszeit, die Kreise die gemessenen Effekte. Die Übereinstimmung der zwei zuletzt genannten Effekte ist, wie aus den Figuren ersichtlich, besser. Die Endrelaxationszeit ist rein empirisch von M. Wien an-



genommen. Ob sich diese auch theoretisch noch begründen läßt, muß erst noch abgewartet werden.

### Säuren

#### Der Dispersionseffekt der Salzsäure

Da die Salzsäure nur 1·1 wertig ist, und die große Beweglichkeit des H-Ions nur einen kleinen Wert für den elektro-phoretischen Anteil bedingt, sind die zu erwartenden Effekte sehr klein. Das Experiment zeigte annähernde Übereinstimmung mit der Theorie. Auch bei dieser Messung wurde als Bezugselektrolyt NaCl verwendet.

#### Die Dispersion einer schwachen Säure

##### (Essigsäure)

Die folgende Messung an Essigsäure stellt nur eine grobe Orientierung dar. Es ist ja bekannt, daß die schwachen Elektrolyte nicht vollständig dissoziieren, daß also neben Ionen noch Moleküle vorhanden sind. Man kann also, das ist ein Charakteristikum der schwachen Elektrolyte, bei gleicher Niederfrequenzleitfähigkeit zwei verschiedene Äquivalentkonzentrationen bekommen.

Die Hochfrequenzmessungen wurden gegen HCl ausgeführt. Der Effekt von HCl wurde vernachlässigt, da er innerhalb der

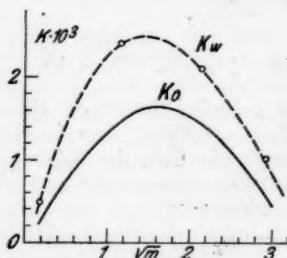


Fig. 16.  $l = 1,3$  m.  
Absorption der Essigsäure

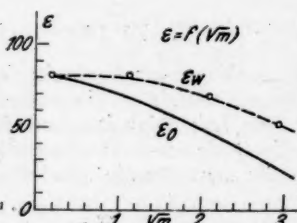


Fig. 17.  $l = 1,3$  m.  
D.K. der Essigsäure

Genauigkeitsgrenze lag. Figg. 16 und 17 geben die Meßergebnisse bei der Wellenlänge 1,31 m wieder.

$\kappa_0$  bedeutet die Leitfähigkeit bei sehr kleiner Frequenz und  $\kappa_w$  die Leitfähigkeit bei der Wellenlänge = 1,31 m. Das Maximum der Hochfrequenzleitfähigkeit liegt ungefähr bei derselben Konzentration, wie das der Niederfrequenzleitfähigkeit.

Die D.K. bei Hochfrequenz liegt, wie aus Fig. 17 ersichtlich, über derjenigen bei der Frequenz = 0. Die statische D.K. wurde nach der Mischungsformel von Lichtenhecker berechnet. Man erhält dadurch nur einen Näherungswert. Aus dieser einen Messung Schlüsse zu ziehen, ist verfrüht. Die großen Abweichungen sind wohl auf Dipolwirkungen zurückzuführen. Diese Messung sollte nur ein ungefähres Bild geben über das Verhalten eines schwachen Elektrolyten bei der höchsten Frequenz, mit der man heute derartige Effekte gleichzeitig nachweisen kann. Ausführliche Messungen werden im hiesigen Institut noch ausgeführt.

#### Die D.K. und Leitfähigkeit von Rohrzuckerlösungen bei Hochfrequenz

Die Messungen an den 67%igen und 50%igen Rohrzuckerlösungen wurden bei den Wellenlängen 2,64 m und 1,31 m ausgeführt. Die Apparatur und das Meßverfahren waren ungefähr dieselben wie bei den früheren Messungen.

$$67\% \text{ ige Zuckerlösung, } \eta = 2,7 \frac{\text{Dyn./sec}}{\text{cm}^2}$$

$l$	$\kappa_0$	$\kappa_w$	$\epsilon_0$	$\epsilon_w$
2,64 m	$4,00 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$6,70 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	45,	43
1,31 m	$1,92 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$1,41 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	45,	44

$$50\% \text{ ige Zuckerlösung, } \eta = 0,16 \frac{\text{Dyn./sec}}{\text{cm}^2}$$

1,31 m	$1,80 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$8,10 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	60,	62
--------	---	---	-----	----

Es bedeuten:

$\kappa_0$  = elektrische Leitfähigkeit bei der Frequenz 0

$\kappa_w$  = " " " " " "

$\epsilon_0$  = D.K. bei der Frequenz 0

$\epsilon_w$  = " " " " "

$l$  = Wellenlänge.

Aus den obigen Werten ist ersichtlich, daß Rohrzuckerlösungen bis zu einer Wellenlänge = 1,3 m eine erhebliche elektrische Absorption, aber noch keine merkliche Dispersion der D.K. besitzen. Diese Untersuchung sollte nur als Kontrollmessung und Ergänzungsmessung einer im hiesigen Institut gemachten Arbeit dienen, die nachstehend erscheint.

#### Zusammenfassung

In Teil I wird die Versuchsanordnung beschrieben, die die Anwendung der Barrettermethode bis zu Wellenlängen von der

Größenordnung von 1 m gestattet. Dann wird die Verwendung dieser Methode zur gleichzeitigen Messung der Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen dargestellt.

Die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode wird durch Änderungen der D.K. und der Leitfähigkeit um bekannte Bruchteile geprüft. Die Meßgenauigkeit beträgt bei der Wellenlänge 2,6 m 0,6% für die Leitfähigkeit, 0,4% für die D.K. Für die Wellenlänge 1,3 m ist die Genauigkeit etwa 1 und  $\frac{1}{2}$ %. Die Fehlerquellen der Methode werden ausführlich diskutiert.

Der II. Teil bringt die Meßergebnisse bei Elektrolyten mit Ionen verschiedener Wertigkeit und den Vergleich dieser Ergebnisse mit der von Debye und Falkenhagen entwickelten Dispersionstheorie. Es zeigt sich, daß Theorie und Versuch qualitativ gut übereinstimmen. Jedoch zeigen sich Abweichungen, die mit der Konzentration, Wertigkeit der Ionen und der Frequenz zunehmen.

Die schwache organische Säure (Essigsäure) und Rohrzuckerlösungen zeigen stärkere Energieverluste, die auf Dipolwirkungen zurückzuführen sind.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt. Die Anregung dazu erhielt ich von Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Wien, dem ich hiermit für seine Ratschläge und sein förderndes Interesse aufrichtigen Dank aussprechen möchte.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 5. Mai 1933)

# **Über den Zeiteffekt der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante von Elektrolyten in Lösungsmitteln verschiedener innerer Reibung**

**Von Otto Dobenecker**

(Gekürzte Jenaer Dissertation)

(Mit 12 Figuren)

In der vorliegenden Arbeit soll der Zeiteffekt der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante elektrolytischer Lösungen bei hohen Frequenzen und großer innerer Reibung des Lösungsmittels und seine Übereinstimmung mit der Theorie untersucht werden.

Die Erhöhung der Zähigkeit des Wassers geschieht durch Zusatz eines Nichtelektrolyten, Rohrzucker, und ergibt die Möglichkeit, bei gleicher Leitfähigkeit größere Äquivalentkonzentrationen zu untersuchen, da ja nach der Waldenschen<sup>1)</sup> Beziehung das Produkt aus der Zähigkeit und der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung annähernd konstant ist.

## **I. Formeln und Einfluß der inneren Reibung**

Nach der von Debye und Falkenhagen<sup>2)</sup> entwickelten Theorie ist vom gesamten Ionenkonzentrationseffekt nur der Relaxationsanteil frequenzabhängig. Für die Dispersion der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante (im weiteren Verlauf abgekürzt D.K.) finden sie die Formeln:

$$(1) \quad \frac{\lambda_{1\omega}}{\lambda_{\infty}} = \left( 198,5 \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} \frac{z_1 z_2}{D^{1/2}} \sqrt{z_1 + z_2} \sqrt{m} \right) \frac{\lambda_{1\omega}}{\lambda_{10}}.$$

$$(2) \quad \frac{D_{\omega} - D}{D} = \left[ 397 \cdot \frac{z_1 z_2 \sqrt{z_1 + z_2}}{D^{1/2}} \frac{\sqrt{q}}{2 \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{q}} \right)^2} \sqrt{m} \right] \frac{dD_{\omega}}{dD_0}.$$

1) P. Walden in Ostwald-Drucker, Handbuch der allg. Chemie, Bd. IV, 1. Leitvermögen der Elektrolyte.

2) P. Debye u. H. Falkenhagen, Phys. Ztschr. 29. S. 121. 1928 und 29. S. 401. 1928, sowie H. Falkenhagen, Elektrolyte. Hirzel, Leipzig 1932.

In diesen Formeln ist für die Temperatur der Wert  $T = 291^\circ$  eingesetzt; die Buchstaben haben die gleiche Bedeutung wie in der vorstehenden Arbeit von P. Wenk.<sup>1)</sup>

Maßgebend für die Zeiteffekte sind die Größen  $\frac{\lambda_1 \omega}{\lambda_0}$  und  $\frac{\Delta D_\omega}{\Delta D_0}$ ; sie sind der reelle bzw. imaginäre Teil einer Funktion  $\chi(\omega, \Theta, q)$  und werden besonders bestimmt durch die Größe der Relaxationszeit  $\Theta$ , für die Debye und Falkenhagen den Wert fanden:

$$(3) \quad \Theta = 8,85 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{D}{m \cdot \lambda_\infty} = 8,85 \cdot 10^{-14} \cdot \frac{D}{k_\infty}.$$

Aus den angegebenen Formeln 1—3 kann man leicht den Einfluß der inneren Reibung auf die Größe der Effekte erkennen. Zu ein und derselben Leitfähigkeit  $k$  gehören bei wachsendem  $\eta$  größere  $m$ ; außerdem sinkt die D.K. mit zunehmendem Zuckergehalt, was ebenfalls eine Zunahme des Relaxationseffektes bedingt.

Besonders stark ist der Einfluß der inneren Reibung  $\eta$  auf die Relaxationszeit  $\Theta$ , die für die Größe der Dispersion maßgebend ist. Sie ist gleichfalls eine Funktion von  $m$  und  $D$ , sowie von  $\lambda_\infty$ . Letzteres wird für  $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  in 67%iger Zuckerlösung  $= 1$ , während es in Wasser  $= 150$  ist. Zusammenfassend können wir sagen, daß nach der Theorie die Dispersionseffekte in den zähen Zuckerlösungen beträchtlich größere Werte erreichen müssen als in den wäßrigen Lösungen.

Bei einer Wellenlänge von 4,50 m ergibt die Theorie für  $\text{MgSO}_4$  in Wasser einen größten Leitfähigkeitseffekt von 3,5%, in 50%iger Zuckerlösung bereits 13%, in 61,5%iger Zuckerlösung 27%, und endlich in 67%iger Zuckerlösung 60%.

## II. Die Meßmethode

Die Messungen wurden nach der Barrettermethode<sup>2)</sup> durchgeführt. Diese ist in einer Reihe von Veröffentlichungen bereits ausführlich beschrieben worden. Ich kann mich infolgedessen auf die Beschreibung der Abweichungen beschränken. Als Stromquelle diente ein Röhrensender in der Eccles-Holbornschen<sup>3)</sup> Gegentaktschaltung, für den ich Telefunken-

1) In dieser Arbeit sind auch die Formeln ausführlich erörtert worden.

2) M. Wien, *Phys. Ztschr.* 31. S. 793. 1930 und *Ann. d. Phys.* [5] 5. S. 429. 1931; O. Neese, *Ann. d. Phys.* [5] 5. S. 929. 1931.

3) F. Holborn, *Ztschr. f. Phys.* 6. H. 5/6. 1921.

röhren RS 5c benutzte. Der Sender war gut abgeschirmt aufgestellt und konnte im Gebiet von 4,50—13,50 m variiert werden.<sup>1)</sup> Die nötigen Stromstöße wurden durch kurzes Anlegen der Anodenspannung an den Sender hergestellt, bis das Galvanometer den maximalen Ausschlag erreicht hatte. Bei 4,50 m Wellenlänge war bei dieser Methode das Einsetzen der Schwingungen unsauber, weshalb ich den Sender dauernd schwingen ließ, dagegen das Galvanometer wechselnd an- und abschaltete. Dadurch floß im Barretter und im Meßgefäß dauernd Strom. Die Energie war aber wegen der losen Kopplung an den Sender sehr gering, und ich konnte bei einer besonderen Messung mit einem Thermoelement in der Meßzelle selbst in 15 Minuten keine wesentliche Erwärmung des Elektrolyten feststellen, die über die normalen Temperaturschwankungen hinausging. Das Meßgefäß war ähnlich dem von M. Wien beschriebenen. Seine Widerstandskapazität ergab sich mittels Gipslösung zu:  $C = 2,02 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Das Verhältnis der Kapazitäten des großen und kleinen Gefäßes war  $C_1 : C_2 = 100 : 26,2$ . Wegen der Gefahr, daß durch Einsaugen der zähen Zuckerlösungen die Elektroden verbogen würden, wurden diese zwei Größen hin und wieder kontrolliert. Die Messungen selbst gingen so vor sich, wie sie M. Wien in seiner schon zitierten Veröffentlichung ausführlich beschreibt. Auch bei der kürzesten von mir verwandten Welle von 4,50 m ließ sich die von ihm angegebene Eichung der Apparatur durchführen. Bei den Zuckerlösungen wurde auf die Interpolation der kleinen Differenzen zwischen den Resonanzkurven verzichtet, da sie von der Größenordnung der Meßfehler waren.

### III. Fehlerquellen

Fehlerquellen liegen einmal in der Inkonstanz des Senders hinsichtlich Energie und Frequenz. Sie konnte durch scharfe Kontrolle des Heizstromes (Kompensation gegen ein Normalelement) sowie dadurch sehr klein gemacht werden, daß frühestens  $\frac{1}{2}$  Stunde nach Einschalten des Senders mit den Messungen begonnen wurde.

Da bei den kurzen elektrischen Wellen kein Thermostat benutzt werden konnte, mußten, um die Temperatureinflüsse möglichst zu vermindern, die Messungen schnell hintereinander ausgeführt werden. Dazu kam, daß es auch unmöglich war,

1) Eine ausführliche Beschreibung der Schaltung befindet sich auch in der vorstehenden Arbeit von P. Wenk.

die Lösungen im Meßgefäß durch Pumpen oder Rühren in Bewegung zu halten. Trotzdem konnten bei den wäßrigen Lösungen die mittleren Meßfehler auf 0,1—0,3% für die Bestimmung der Leitfähigkeit und der D.K. herabgedrückt werden. Dagegen war bei den Zuckerlösungen der Einfluß der Temperatur beträchtlich größer; beträgt doch der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit in 67%iger Zuckerlösung 8—9% je Grad, in 50%iger immer noch 5%.

Eine Reihe technischer Schwierigkeiten, auf die ich später näher eingehen werde, drückten die Meßgenauigkeit bei den Zuckerlösungen noch weiter herab.

Ich stellte die Zuckerlösungen durch vorsichtiges Erwärmen her, und zwar ungefähr im gewünschten Mengenverhältnis. Verwendet wurde der gleiche weiße krystallisierte Rohrzucker, den H. Poßner<sup>1)</sup> für seine Messungen benutzt hatte. Nach dem Erkalten wurde das spezifische Gewicht mit dem Pyknometer kontrolliert. Da die reine Zuckerlösung zu Zersetzung neigt (Gärungserscheinungen), wurden immer nur frische Lösungen verwendet, die außerdem durch Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe möglichst luftfrei gemacht wurden. Die Herstellung der Salzlösungen wurde folgendermaßen vorgenommen: Von der zur Messung benötigten reinen Zuckerlösung wurde ein Teil entnommen und in ihm möglichst viel von dem zu untersuchenden Salz gelöst. Da schon ein sehr geringer Zusatz von Wasser die innere Reibung merklich geändert hätte, mußte in den konzentrierten Zuckerlösungen das Kristallwasser durch vorsichtiges Erwärmen der Lösung wieder entfernt werden. Die konzentrierte Salzlösung wurde dann nach Bedarf mit der reinen Zuckerlösung verdünnt. Im Verlauf der Messungen ergab sich, daß die hochwertigen Salze  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $MgSO_4$  und  $Ba_3[Fe(CN)_6]_2$  in Zuckerlösung sich leicht zersetzten; darum wurden die Salzlösungen vor der Messung immer frisch angesetzt. Die stark konzentrierten Zuckerlösungen sind nicht ganz homogen, wie man leicht an den Schlieren erkennen kann, die sich selbst durch kräftiges Schütteln und Rühren nicht völlig entfernen lassen. In den Zuckerlösungen bestehen also Dichteunterschiede, welche die Meßgenauigkeit herabdrücken.

Als ganz besondere Komplikation erwies sich die anomale Dipolabsorption der reinen Zuckerlösung, über die ich jetzt ausführlich berichten werde.

1) H. Poßner, *Ann. d. Phys.* [5] 6. S. 875. 1930.



## Anomale Dispersion und Dipolabsorption

In der Literatur findet man einige Arbeiten<sup>1)</sup>, in denen die D.K. von reinen Zuckerlösungen bei verschiedenen Frequenzen untersucht worden ist, aber über die anomale Absorption ist nichts aufzufinden.

Im Verlauf der Vorversuche zeigte sich bald, daß die Empfindlichkeit meiner Apparatur im Vergleich zu der bei wäßrigen Lösungen von der gleichen wahren Leitfähigkeit beträchtlich kleiner geworden war, die Dämpfung im Meßkreis sich also erhöht hatte. Die Zuckerlösung mußte folglich Anomalien aufweisen. Um ihre Größe festzustellen, wurde die reine Zuckerlösung im Hauptgefäß verglichen mit einem Aceton-Wasser-Gemisch von derselben D.K., während die durch die anomale Dipolabsorption vorgetäuschte Leitfähigkeit im Nebengefäß kompensiert wurde. In diesen Messungen ist eine gewisse Unsicherheit enthalten, da die Methode voraussetzt, daß die Wasser-Aceton-Gemische bei Hochfrequenz keine Anomalien aufweisen. Nach Messungen von J. Malsch sind sie aber nur klein.<sup>2)</sup> Jedenfalls würden sie den großen Effekten der Zuckerlösungen gegenüber unerheblich sein.

In der schon bekannten Apparatur wurde also bei den Wellenlängen  $l = 13,50$ ,  $l = 9,00$  und  $l = 4,50$  m zunächst die D.K. und die anomale Dipolabsorption der reinen Zuckerlösungen von verschieden starker Konzentration gegen Wasser-Aceton gemessen, wobei ich die folgenden Ergebnisse erhielt.

In den folgenden Tabellen bedeuten:  $R\%$  die Gewichtsprocente Zucker in der Lösung,  $D$  und  $k_\omega$  die gemessenen Werte für die D.K. und die der anomalen Dipolabsorption entsprechende Leitfähigkeit.

Tabelle 1

$l = 13,50$			$l = 9,00$			$l = 4,50$ m		
$R\%$	$D$	$k_\omega$	$R\%$	$D$	$k_\omega$	$R\%$	$D$	$k_\omega$
67	49	$9 \cdot 10^{-5}$	67	47	$1,2 \cdot 10^{-4}$	67	46	$3,7 \cdot 10^{-4}$
61,5	56	$5 \cdot 10^{-5}$	61,5	56	$8 \cdot 10^{-5}$	65	50	$2,3 \cdot 10^{-4}$
46	68	$2 \cdot 10^{-5}$	43	68	$3 \cdot 10^{-5}$	50	64	$7 \cdot 10^{-5}$
35	72	$1,5 \cdot 10^{-5}$	30	73	$1,7 \cdot 10^{-5}$	22	76	$2 \cdot 10^{-5}$
30	74	$1,2 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—

1) P. Drude, Ztschr. f. phys. Chem. 23. S. 305. 1897; E. A. Harrington, Phys. Rev. 8. S. 581. 1916; R. Fürth, Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924; Ztschr. f. Phys. 22. S. 98. 1924; L. Koekel, Ann. d. Phys. 77. S. 417. 1925; H. Possner, a. a. O.; E. May u. H. Schaefer, Ztschr. f. Phys. 73. S. 452. 1931.

2) J. Malsch, Phys. Ztschr. 33. S. 19. 1932.

Dabei war die Niederfrequenzleitfähigkeit etwa  $2 \cdot 10^{-4}$  bei der 50%,  $6 \cdot 10^{-7}$  bei der 61,5%,  $1 \div 2 \cdot 10^{-7}$  bei der 67%igen Zuckerlösung.

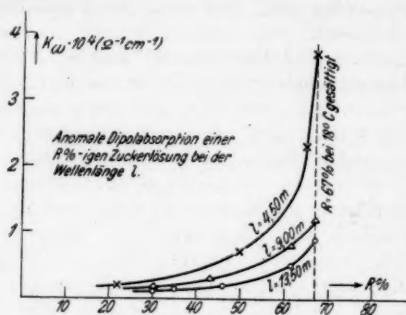


Fig. 1

P. Wenk, der bei 1,30—5,00 m Messungen ausführte, fand für die 67%ige Zuckerlösung:

Tabelle 2

$l$	$D$	$k_{\omega}$
2,60	44	$6,6 \cdot 10^{-4}$
1,30	43	$> 1 \cdot 10^{-3}$

Damit erhalten wir für die 67%ige Zuckerlösung die nachstehende Absorptionskurve:

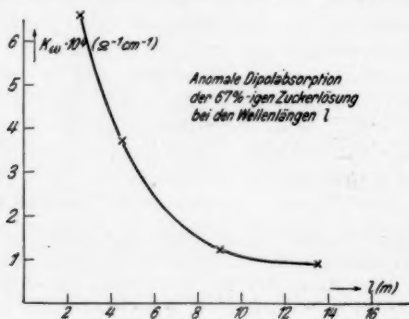


Fig. 2

Wir sehen also, daß die anomale Dipolabsorption der 67%igen Zuckerlösung, die bei 13,50 m schon eine scheinbare Leitfähigkeit von  $9 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  erreicht, sehr rasch mit der Frequenz anwächst. Auch die 50%ige Zuckerlösung weist bei 4,50 m bereits eine beträchtliche anomale Absorption auf, während sie bei 13,50 m nur unerheblich ist. Im Gegensatz zur Leitfähigkeit war die Änderung der D.K. nur klein. Bei 13,50 m wurde sie zu  $D = 49 \pm 1$ , bei 1,30 m zu  $D = 43$  bestimmt. Eine schwache Dispersion der D.K. scheint also doch vorhanden zu sein.

Ein Vergleich der theoretischen und experimentellen Dispersionseffekte ist leider unmöglich. Einmal geht in die Formeln der Molekülradius in der 3. Potenz ein, für den man nur sehr unsichere Werte findet. Sodann ist es fraglich, ob die Debyesche Theorie auf Zuckerlösungen angewendet werden darf. Endlich ist bei den stark konzentrierten Lösungen schwer zu entscheiden, welches von den beiden Molekülen als bevorzogter Partner anzusehen ist, das Wasser- oder das Zuckermolekül.

#### Einfluß der anomalen Dipolabsorption und Dispersion auf die Messungen

Bevor ich den Einfluß der anomalen Absorption auf die Messungen an Elektrolyten in Zuckerlösungen diskutiere, möchte ich auf eine einschlägige Arbeit hinweisen. H. Gaertner<sup>1)</sup> maß verschiedene Salze in Glycerin als Solvens. Er wies auf die anomale Dispersion hin, konnte jedoch zeigen, daß die von ihm gefundenen großen Effekte im wesentlichen reine Ionen- effekte im Sinne der Theorie waren und die anomale Dispersion erst in zweiter Linie maßgebend sein konnte.

Bei meinen Messungen verglich ich Salz + Zuckerlösung im Hauptgefäß mit Zuckerlösung im Hauptgefäß und Wasser + NaCl im Nebengefäß. Dabei konnte die Dipolabsorption einen systematischen und einen Meßfehler verursachen.

Die Meßmethode setzt eigentlich voraus, daß die Absorption additiv zu dem wahren Leitfähigkeitseffekt tritt. Hierin kann ein systematischer Fehler liegen. Die Absorption wird aber im wesentlichen bestimmt von den Zuckermolekülen, die den Salz- molekülen an Zahl stark überlegen sind. So beträgt der Anteil der Salz- moleküle in 67%iger Zuckerlösung bei einer Konzentration  $m = 0,36$  nur 1,2% aller Moleküle, während der Anteil der Zuckermoleküle 9,6% ist. Es ist demnach

1) H. Gaertner, Phys. Ztschr. 32. S. 919. 1931.

wenig wahrscheinlich, daß die Salzmoleküle einen starken Einfluß auf die Dipolwirkung der Zuckermoleküle haben. Wir können also danach annehmen, daß wenigstens bei den kleinen Salzkonzentrationen Absorption und Leitfähigkeitseffekt additiv zueinander treten.

Außerdem bewirkt die anomale Dipolabsorption noch eine beträchtliche Vergrößerung der Meßfehler. Die von ihr vorgetauschte Leitfähigkeit kann bei den hohen Frequenzen erheblich größer sein als die größte erreichbare Niederfrequenzleitfähigkeit der zu untersuchenden Lösung. So war, wie wir oben sahen, bei 4,50 m Wellenlänge die Absorption  $k_p = 3,7 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  für die 67%ige Zuckerlösung, deren Niederfrequenzleitfähigkeit etwa  $2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  betrug. Wurde sie durch Zusatz eines Elektrolyten auf  $3,6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  erhöht, so trat bei Hochfrequenz noch die anomale Absorption hinzu. Geschieht dies additiv, so würde also die Hochfrequenzmessung bei einer Leitfähigkeit von  $3,6 \cdot 10^{-5} + 3,7 \cdot 10^{-4} = \text{rund } 4,1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  in der Meßzelle ausgeführt. Ist diese Messung bis auf 2% genau, so würde das für die wahre Leitfähigkeit schon einen Fehler von  $2 \cdot \frac{4,1 \cdot 10^{-4}}{3,7 \cdot 10^{-5}} = 22\%$  bedeuten.

Da außerdem noch die Absorption temperaturabhängig ist, kann sie die Meßgenauigkeit ganz erheblich verringern. Darum betrugen auch die mittleren Fehler der Messungen an Zuckerlösungen 12–25% der gemessenen Effekte für die Leitfähigkeit; für die D.K. waren sie etwas kleiner, nämlich 10–14% der gemessenen Effekte.

#### IV. Meßergebnisse

Bei den folgenden Meßergebnissen diente als Vergleichselektrolyt stets NaCl. Die Methode wurde für die Zuckerlösungen noch etwas verändert, indem sich im Meßgefäß einmal Zuckerlösung + Elektrolyt, im Nebengefäß Wasser befand und dieses mit reiner Zuckerlösung im Hauptgefäß und Wasser + NaCl im Nebengefäß verglichen wurde. Somit konnten auch die Effekte des 1 ÷ 1 wertigen NaCl wenigstens in 50 und 61,5%iger Zuckerlösung untersucht werden; in der 67%igen Lösung wurden die Effekte bereits von der Absorption überdeckt. Der Berechnung der theoretischen Werte lagen die selbst gemessenen Werte der D.K. zugrunde; die weiter benötigten Konzentrations-effekte entnahm ich der Arbeit von H. Possner.<sup>1)</sup>

Da eine Veröffentlichung der zahlreichen Tabellen zu viel Raum beanspruchen würde, wird im folgenden nur eine graphische

1) H. Possner, a. a. O.

Darstellung der Ergebnisse durch Kurven gegeben, wie sie auch P. Wenk in der vorstehenden Arbeit benutzt hat. Es ist als Abszisse  $\sqrt{m}$  eingetragen und als Ordinate nach oben  $\Delta k^1$ , nach unten  $\Delta D$  in  $\frac{1}{10^4}$ .

In den Figuren bedeuten  $\Delta k_b$  die berechneten,  $\Delta k_g$  die gemessenen Kurven, entsprechend  $\Delta D_b$  und  $\Delta D_g$  (Figg. 3—6). Bei der 61,5% igen Zuckerlösung sind nur die gemessenen Werte eingezeichnet (Figg. 7—8). Bei diesen letzteren Kurven soll die starke Zunahme der Effekte mit der Ionenwertigkeit besonders deutlich hervortreten.

Die Zeiteffekte der Leitfähigkeit und D.K. in wäßrigen Lösungen wurden nur zur Prüfung der Methode und Apparatur gemessen. Sie sind mit den bereits veröffentlichten Messungen von M. Wien<sup>2)</sup> und den vorstehenden von P. Wenk in voller Übereinstimmung.

Bei den Zuckerlösungen zeigt sich ein starkes Anwachsen der Leitfähigkeitseffekte gegenüber den wäßrigen Lösungen. Die Größe der Effekte nimmt rasch mit der Ionenwertigkeit und mit der Frequenz zu. Überall ergibt sich ein Maximum des Effektes, von dem an die Meßwerte wieder absinken. Das Maximum liegt bei um so höheren Konzentrationen, je kürzer  $l$  ist, und je größer die Wertigkeit der Ionen ist. Nur bei  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  wird das Maximum noch nicht erreicht.

Der größte gemessene Leitfähigkeitszuwachs erreicht bei dem 1—1 wertigen NaCl 1,5% für  $l = 13,50$  m, 2,5% für  $l = 4,50$  m Wellenlänge. Bei dem 1—2 wertigen  $\text{K}_2\text{SO}_4$  betragen dagegen die Effekte bereits 22% ( $l = 13,50$  m) und 43% ( $l = 4,50$  m), bei  $\text{MgSO}_4$  wachsen sie bei den gleichen Wellenlängen auf 68 bzw. 145% an, um schließlich bei  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  sogar Werte von 86 und 240% zu erreichen, alles in 67% iger Zuckerlösung.

Im Gegensatz hierzu konnte bei der D.K. in den Zuckerlösungen nur eine unbedeutende Zunahme gegenüber der D.K. des Lösungsmittels gefunden werden. Sie betrug z. B. für  $\text{MgSO}_4$  bei 4,50 m Wellenlänge in 67% iger Zuckerlösung bei einer Konzentration von  $\sqrt{m} = 0,415$  nur 1%. In den weniger konzentrierten Zuckerlösungen waren die Effekte etwas größer,

1) Es ist hier nicht  $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ , sondern, was ja zahlenmäßig dasselbe ist,  $\Delta k$  aufgetragen, um damit auszudrücken, daß man nur  $k$  und nicht  $\lambda$  absolut bestimmen kann.

2) M. Wien, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 429. 1931.

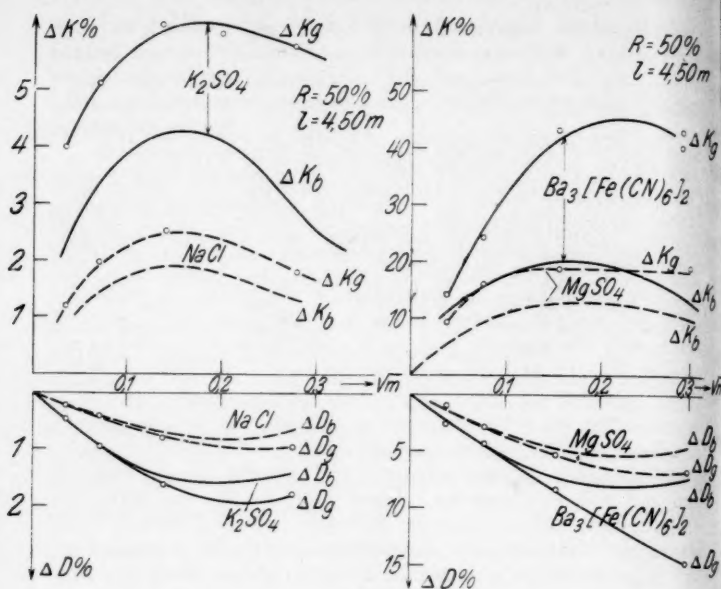
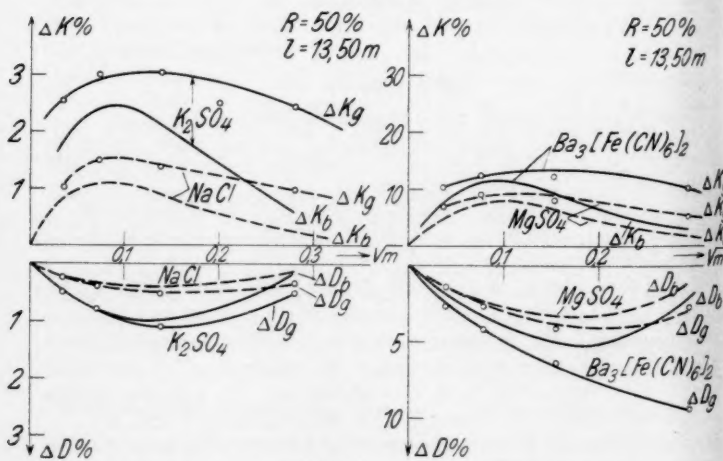


Fig. 3



Index b = berechnete, g = gemessene Werte.

Fig. 4

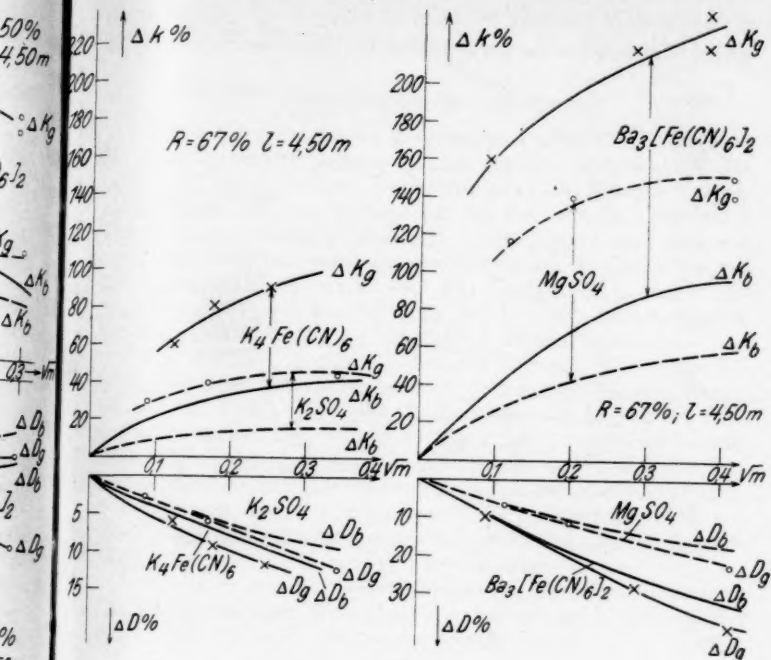
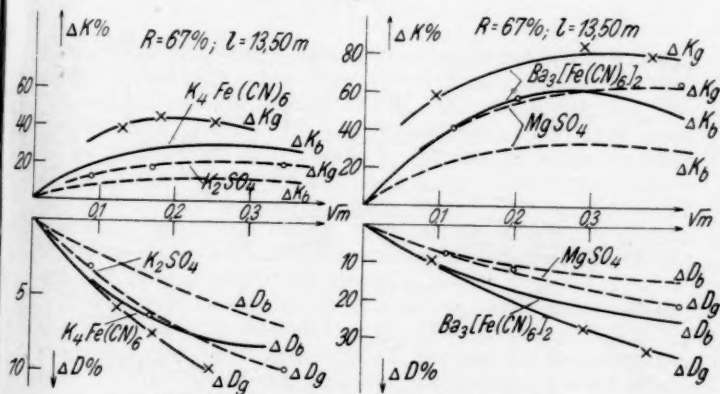


Fig. 5



Index b = berechnete, g = gemessene Werte.

Fig. 6



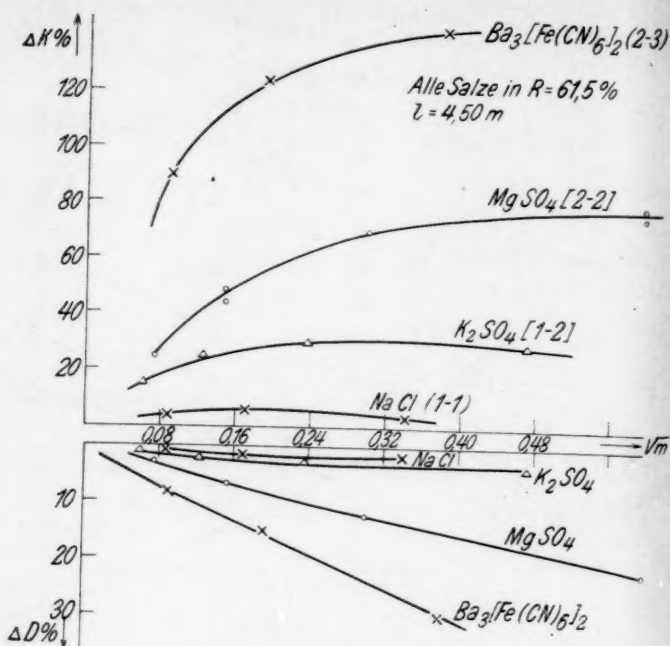


Fig. 7

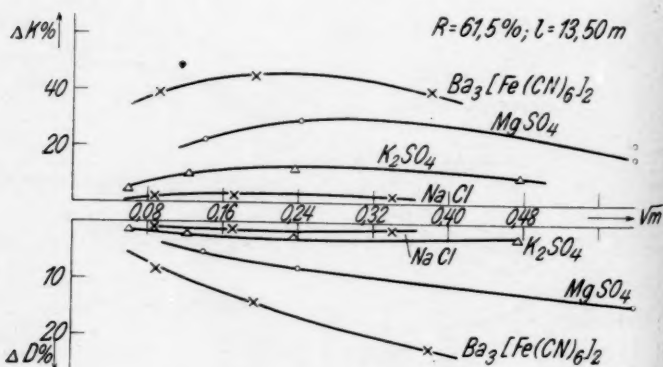


Fig. 8

sie erreichten für dasselbe Salz bei der gleichen Wellenlänge in 50%iger Zuckerlösung bei der Konzentration  $\sqrt{m} = 0,297 \text{ 4\%}$ .

### V. Abweichungen von der Theorie

Meine Versuche liegen größtenteils außerhalb der Grenzen der Theorie, vergleicht man dennoch die Meßergebnisse mit den nach der Theorie Debye-Falkenhagens berechneten Kurven, so sieht man, daß die Theorie für den Zeiteffekt der Leitfähigkeit zu kleine Werte ergibt. Die Abweichungen sind teilweise recht erheblich und wachsen sowohl mit der Frequenz wie mit der Ionenwertigkeit stark an. Für  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  ergibt die Theorie in 67%iger Zuckerlösung bei  $l = 4,50$  meinen größten Effekt von 96%, während ich 240% messen konnte.

Für die D.K. ergibt die Theorie dagegen Werte, die beträchtlich über den experimentell bestimmten Werten liegen. So soll bei  $\text{MgSO}_4$  bei einer Wellenlänge von 13,5 m die D.K. um 8,8% anwachsen, während ich nur 1,8% feststellen konnte. Diese Abweichungen treten bei allen Salzen und in allen Zuckerkonzentrationen auf und wachsen stark mit der inneren Reibung. Qualitativ ist also die Theorie mit den experimentellen Ergebnissen gut in Einklang, quantitativ bestehen allerdings große Differenzen, auf die ich noch zurückkomme.

Weiter zeigen die Meßergebnisse ein schnelles Anwachsen der Effekte mit der Wertigkeit der Ionen. Auch dieses findet sich in der Theorie. Neben der Größe

$$q = \frac{z_1 z_2 (l_1^0 + l_2^0)}{(z_1 + z_2) (z_2 l_1^0 + z_1 l_2^0)}$$

gehen die Wertigkeiten noch in der Funktion  $\alpha = z_1 z_2 \sqrt{z_1 + z_2}$  in die Theorie ein. Der Wert dieser Funktion, der für NaCl 1,4 beträgt, ist für  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bereits 3,5, für  $\text{MgSO}_4$  8,0, für  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  13,4. Mit der Relaxationszeit  $\theta$  geht noch  $\lambda_\infty$  in die Formeln ein. Dieses  $\lambda_\infty$  ist für die einzelnen Salze in den verschiedenen Zuckerlösungen verschieden groß. Damit hat auch die Relaxationszeit noch Einfluß auf das Verhältnis der Effekte einzelner Salze. Trotzdem ist aber doch klar zu erkennen, daß die Theorie die starke Abhängigkeit der Effekte von der Wertigkeit richtig darstellt.

Wie sich schon bei Messungen in wäßrigen Lösungen zeigte, liegen die Meßpunkte des 1—4-wertigen  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  zwischen denen des 1—2-wertigen  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und des 2—2-wertigen  $\text{MgSO}_4$ . Der Grund ist, daß für dieses Salz  $q = 0,344$  ist, wogegen es für  $\text{MgSO}_4$  0,500 und für  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,450 ist. Die

für den Leitfähigkeitseffekt maßgebende Funktion von  $q$ :  $f(q) = \frac{2q}{1 + \sqrt{q}}$  ist also für  $\text{MgSO}_4$  rund 0,6, für  $\text{K}_2\text{SO}_4$  rund 0,55, dagegen für  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  nur 0,43, also 28% kleiner als für  $\text{MgSO}_4$ . Trotz der größeren Wertigkeit des Salzes liegt deshalb der theoretische Effekt unter dem des  $\text{MgSO}_4$ . Die Messungen in 67%-iger Zuckerlösung ergaben denselben Befund. Der gemessene Zeiteffekt des  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  war beträchtlich kleiner als der des  $\text{MgSO}_4$ . Am deutlichsten zeigt sich dies, wenn ich die gemessenen Größtwerte der 3 Salze nebeneinander schreibe.

Tabelle 3

Wellenlänge in m	$\text{K}_2\text{SO}_4$ in %	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in %	$\text{MgSO}_4$ in %
4,50	43	92	145
9,00	26	62	92
13,50	22	43	68

Also auch in dieser Hinsicht besteht qualitativ zwischen Experiment und Theorie gute Übereinstimmung.

Für die Deutung der Abweichungen in der Größe der Effekte bestehen mehrere Möglichkeiten. Zunächst gilt ja die Theorie nur für stark verdünnte Elektrolyte. Es ist also sehr fraglich, ob bei der in der vorliegenden Arbeit untersuchten großen Konzentration noch alle Voraussetzungen erfüllt sind, die eine theoretische Berechnung der Effekte gestatten. Allgemein kann man wohl das Gebiet der Gültigkeit der Theorie so weit annehmen, als das Wurzelgesetz des Konzentrationseffektes noch erfüllt ist. Dieses Gebiet ist aber bei den hochwertigen Salzen nicht groß. So liegen für  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  schon in 50%-iger Zuckerlösung alle Meßpunkte außerhalb des Bereiches des Wurzelgesetzes und damit jedenfalls auch außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Theorie. Dazu kommt, daß bis jetzt keinerlei Sicherheit darüber besteht, ob der elektro-phoretische Effekt frequenzunabhängig ist, wie Debye und Falkenhagen annehmen, oder nicht.

Eine gewisse Unsicherheit liegt für die unsymmetrischen Salze darin, daß der aus den Ionenbeweglichkeiten in wäßrigen Lösungen errechnete Wert von  $q$  auch für die Zuckerlösungen verwendet wird. Denn darin steckt die Voraussetzung, daß mit Zunahme der inneren Reibung alle Ionen ihre Beweglichkeiten im gleichen Verhältnis ändern, was aber sicher nicht der Fall ist.

## Endrelaxationszeit

In seiner schon mehrfach zitierten Arbeit schlägt M. Wien vor, an Stelle der „Anfangsrelaxationszeit“ die „Endrelaxationszeit“ in die Theorie einzuführen. „Die Anfangsrelaxationszeit ist sicher bei dem Beginn der Bildung der Ionenwolken die maßgebende. Wenn jedoch die Ionenwolken sich im wesentlichen schon gebildet haben, wie es bei den verwendeten Schwingungszahlen bei größeren Konzentrationen der Fall ist, so kommt für die Relaxation eine Zeit in Betracht, die nicht wie die Anfangsrelaxationszeit durch die D.K. des Lösungsmittels und die Leitfähigkeit für Ionen ohne Wolken gilt, sondern die entsprechenden Größen für langsame Schwingungen sind schon in Wirksamkeit, also die wahre D.K. der Lösung  $D_1$  und die wahre Leitfähigkeit  $k$ :

$$(4) \quad \Theta = 8,85 \cdot 10^{-14} \cdot \frac{D_1}{k}.$$

Dadurch wird der Zeiteffekt wesentlich beeinflusst. — Es würde also im Anfang bei verdünnten Lösungen die Anfangsrelaxationszeit wirksam sein, später etwa von  $\omega \Theta = 1$ ,

$\sqrt{m} = 0,1$  ab die Endrelaxationszeit allmählich eintreten.“ Nur in den 50%-igen Zuckerlösungen besteht bei 13,50 m Wellenlänge eine gute Übereinstimmung. Bei dieser Wellenlänge ist aber die anomale Dipolabsorption noch klein. Vielleicht ist deshalb zu erwägen, ob nicht diese abgeänderten Formeln in konzentrierten Zuckerlösungen

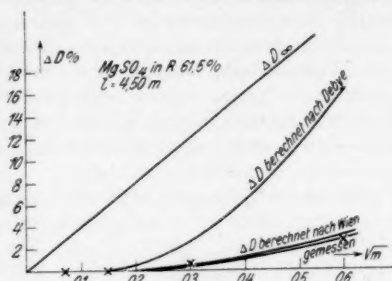


Fig. 9

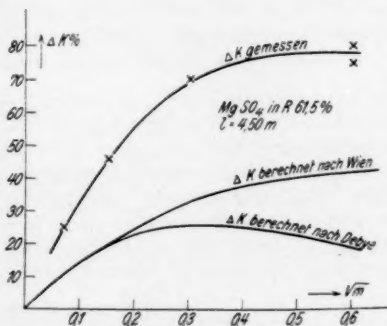


Fig. 10

maßgebend sind, so lange noch keine erhebliche Absorption eintritt. Dafür spricht besonders der Umstand, daß die mit der Endrelaxationszeit berechneten Dispersionseffekte der D.K. die gemessenen Kurven recht gut wiedergeben. Diese Frage müßte bei niedrigeren Frequenzen, bei denen selbst die 67%igen Zuckerlösungen noch keine wesentliche Absorption zeigen, untersucht werden.

Zum Schluß möchte ich an einem Beispiel ( $\text{MgSO}_4$  bei der Wellenlänge  $l = 4,50$  m) noch einmal den Einfluß der inneren Reibung zeigen. Ich habe über der Wurzel aus der Äquivalentkonzentration die gemessenen und theoretischen absoluten Zeiteffekte der Leitfähigkeit aufgetragen. In der

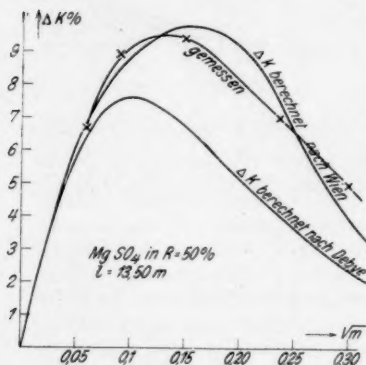


Fig. 11

*Einfluss der inneren Reibung des Solvens auf die Größe des Zeiteffektes der Leitfähigkeit ( $\text{MgSO}_4$  bei  $l=4,50$  m)*

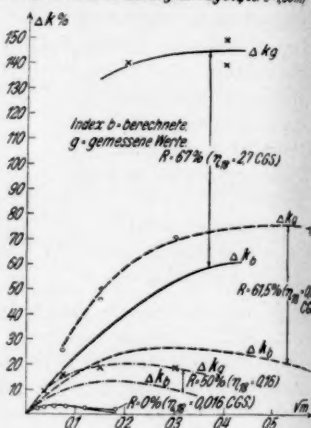


Fig. 12

Fig. 12 bedeuten:  $\Delta k_b$  die theoretischen Werte,  $\Delta k_g$  die gemessenen Werte,  $\times$ ,  $\circ$  die Meßpunkte. Die jeweils gleichmäßig gestrichelten Kurven gehören zusammen. Die Fig. 12 läßt klar erkennen, wie stark die Effekte mit der inneren Reibung anwachsen; auch die qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie fällt in die Augen, ebenso allerdings die großen Abweichungen in quantitativer Hinsicht.

#### Zusammenfassung

Es wird der Zeiteffekt der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante für die Wellenlängen 13,5, 9,0 und 4,5 m in Flüssigkeiten verschieden großer innerer Reibung untersucht. Verwandt wurde dabei die Barretermethode.

1. Prüfung an wäßrigen Lösungen von  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ . Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Theorie, sowie mit früheren Messungen.

2. Die innere Reibung des Solvens wurde durch Zufügen eines Nichtelektrolyten, *Rohrzucker*, vergrößert. Bei den Messungen trat der störende Umstand hervor, daß die Zuckerlösungen im Bereich der kurzen elektrischen Wellen große anomale Dipolabsorption und auch eine geringe Dispersion der D.K. zeigen. Beide Anomalien wurden in der Barreteranordnung durch Vergleich mit Wasser-Aceton-Gemischen gleicher Leitfähigkeit und D.K. bestimmt. Ihr Einfluß auf die folgenden Messungen an Zuckerlösungen mit Zusatz von Elektrolyten wird diskutiert.

3. In Zuckerlösungen von  $R = 50$ ,  $61,5$  und  $67\%$  wurden Salze verschiedener Wertigkeit untersucht, und zwar  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , sowie nur in  $67\%$  iger Lösung  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Bei dem Zeiteffekt der Leitfähigkeit ergab sich entsprechend der Theorie eine Zunahme des Effektes, die um so größer war, je höher die Konzentration, die Wertigkeit der Ionen und die Frequenz war. Ebenso zeigt auch die D.K. einen Zeiteffekt, der qualitativ mit der Theorie übereinstimmt. Quantitativ sind jedoch die gemessenen Werte des Zeiteffektes der Leitfähigkeit größer als die Theorie sie ergibt, während der Zeiteffekt der D.K. geringer ist als der theoretische. Die verschiedenen Gründe für die Abweichungen werden diskutiert. Die Änderung der Leitfähigkeit gegenüber den Werten der für niedrige Frequenzen erreicht in  $67\%$  iger Zuckerlösung bei  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  und  $l = 4,5$  m Werte, die über  $200\%$  hinausgehen, während bei der D.K. die Wirkungen wesentlich geringer sind.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Jena unter der Leitung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Wien ausgeführt. Ihm, meinem hochverehrten Lehrer, bin ich für sein stets förderndes Interesse und seine zahlreichen Ratschläge zu tiefstem Dank verpflichtet. Dank schulde ich fernerhin der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die für die Durchführung der Arbeit Mittel zur Verfügung stellte.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 5. Mai 1933)

## **Röntgenspektroskopie und Abbildung mittels gekrümmter Kristallreflektoren**

### **I. Geometrisch-optische Betrachtungen**

**Von L. v. Hámos**

(Mit 5 Figuren)

#### **Übersicht**

Es werden die Abbildungsgesetze für den Fall der Bragg-schen Reflexion an einem zylindrisch gekrümmten Kristallreflektor abgeleitet. Die Abbildungsfehler werden ermittelt. Die Dispersion und das spektrale Auflösungsvermögen werden diskutiert. Der Intensitätsgewinn gegenüber Spektrographen mit ebenem Kristall wird ermittelt. Andere Methoden der Spektroskopie mittels gekrümmter Kristalle werden kritisch verglichen.

#### **Einleitung**

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> hat der Verf. darauf hingewiesen, daß die erstmalig von G. Gouy<sup>2)</sup> beschriebene Methode der Röntgenspektroskopie mit Hilfe von plastisch deformierten Steinsalzkrystallen praktisch verwirklicht werden kann. Die vom Spalt ausgehenden Strahlen werden bei diesem Verfahren nach ihrer Reflexion an der zylindrischen Innenfläche des Kristalls zu einem monochromatischen reellen Bilde des Spaltes vereinigt.

Im Gegensatz zu diesem Strahlengang können zylindrische Kristalle auf andere Weise in Röntgenspektrographen verwendet werden. Derartige Systeme sind erstmalig von M. de Broglie und F. A. Lindemann beschrieben worden. In neuester Zeit sind diese Spektrographen von H. Johann und Y. Cauchois<sup>3)</sup> wesentlich verbessert worden. Eine diesbezügliche gute Literaturzusammenstellung findet man bei Y. Cauchois.

1) L. v. Hámos, *Naturw.* 20. S. 705. 1932.

2) G. Gouy, *Ann. de Phys.* (9) 5. S. 241. 1916.

3) Y. Cauchois, *Journ. Phys. et Rad.* 7. III. S. 320. 1932.



Das fokussierende Verfahren hat bereits bei der Untersuchung der Ti-Absorptionskanten sehr gute Dienste geleistet.<sup>1)</sup> Hier sollen nun methodische Fragen erörtert werden. Einige geometrisch-optische Betrachtungen werden durchgeführt. Vorausgesetzt wird ein zylindrisch gekrümmter Kristallreflektor, dessen Mosaik Elemente derartig angeordnet sind, daß gleichartige Gitterebenen parallel zur jeweiligen Tangentialebene des Zylinders liegen. Wir wollen annehmen, daß die Dimensionen der eben begrenzten Mosaik Elemente verschwindend klein gegen den Radius des Zylinders sind. Dagegen müssen diese Elemente ein für die Gültigkeit der Bragg'schen Beziehung nötiges Mindestmaß besitzen. Über die Herstellung derartiger Kristallflächen und über die physikalischen Vorgänge, die dabei eine Rolle spielen, wird später berichtet werden.

### 1. Monochromatische Abbildung eines achsennahen Punktes

In Fig. 1 betrachten wir einen zylindrischen Kristall  $K$ , durch dessen Achse  $A-A$  die Bildebene  $E$  gelegt ist. Wir legen ein rechtwinkliges Koordinatensystem in diese Ebene, so daß die  $X$ -Achse mit der Rotationsachse zusammenfallen soll, während die  $Y$ -Achse im Punkte  $O$  in der Ebene  $E$  errichtet wird. Die  $Z$ -Achse steht senkrecht zu  $E$ .

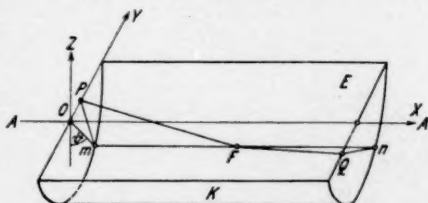


Fig. 1. Strahlengang bei einem zylindrischen Reflektor

Wir untersuchen die Strahlen, die vom Punkte  $P$  ausgehend an der Innenseite des Kristalls unter dem Glanzwinkel  $\varphi$  reflektiert werden. Der Punkt  $P$  hat die Koordinaten:  $x = 0$  und  $y$ . Der Bildpunkt  $Q$  möge die Koordinaten  $x_1$  und  $y_1$  besitzen, die vom Azimut  $\vartheta$  des reflektierenden Flächenelementes  $F$  abhängen werden. Um die Berechnungen zu vereinfachen, werden wir den Radius des Zylinders gleich der Einheit setzen.

1) L. v. Hámos u. W. Stscherbina, Gött. Nachr. Auch G. Ising, K. Vet. Akad. Arkiv (B), 25. 1932 hat darauf hingewiesen, daß er mittels eines gebogenen Glimmerblättchens einen Spektrographen nach Gouy gebaut hat.

Aus der Betrachtung eines Achsenschnittes folgt bereits, daß der Ursprung 0 auf einen Achsenpunkt mit der Abszisse:

$$x_1 = 2 \cotg \varphi$$

abgebildet wird.

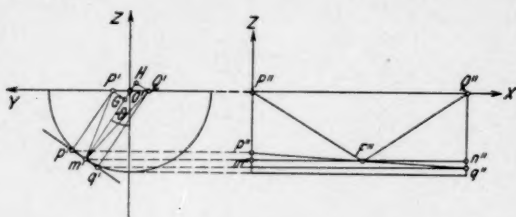


Fig. 2. Projektionen des Strahlenganges

Um weitere geometrische Beziehungen abzulesen, betrachten wir in Fig. 2 Projektionen auf die XZ- und auf die YZ-Ebene. Dann ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\overline{O'P'} = y; \quad \overline{O'Q'} = y_1; \quad \overline{P''Q''} = x_1$$

$$\frac{\overline{P'G'}}{\overline{m'G'}} = \frac{\overline{Q'H}}{\overline{m'H}}$$

$$\frac{y \cos \vartheta}{1 - y \sin \vartheta} = \frac{-y_1 \cdot \cos \vartheta}{1 - y_1 \sin \vartheta}$$

(1)

$$y_1 = \frac{-y}{1 - 2y \cdot \sin \vartheta}$$

$$\overline{P''Q''} = \overline{m''n''} = \overline{m''F''} + \overline{F''n''}$$

$$\overline{m''F''} = \sqrt{p F^2 - p m^2}$$

$$\overline{pF} = \overline{Pp} \cdot \cotg \varphi = (1 - y \sin \vartheta) \cotg \varphi$$

$$\overline{m''F''} = \sqrt{(1 - y \sin \vartheta)^2 \cotg^2 \varphi - y^2 \cos^2 \vartheta}$$

$$\frac{\overline{P'Q'}}{\overline{m''F''}} = \frac{\overline{m''F''} + \overline{F''n''}}{\overline{m''F''}} = 1 + \frac{\overline{F''n''}}{\overline{m''F''}} = 1 + \frac{\overline{F''q''}}{\overline{p'F''}} =$$

$$= 1 + \frac{Q'q'}{P'p'} = 1 - \frac{y_1}{y} = 1 + \frac{1}{1 - 2y \sin \vartheta} = \frac{2(1 - y \sin \vartheta)}{1 - 2y \sin \vartheta}$$

$$(2) \quad x_1 = \frac{2(1 - y \sin \vartheta)}{1 - 2y \sin \vartheta} \sqrt{(1 - y \sin \vartheta)^2 \cotg^2 \varphi - y^2 \cos^2 \vartheta}.$$

Um diese Formeln zu vereinfachen, entwickeln wir die Formeln (1) und (2) in Potenzreihen nach  $y$  und brechen mit dem quadratischen Gliede ab, was bei achsennahen Punkten zulässig ist. Dann ergibt sich nach einer Zwischenrechnung:

$$(3) \quad x_1 = 2 \cotg \varphi \left[ 1 + \left( \left( 1 + \frac{1}{2 \cotg^2 \varphi} \right) \sin^2 \vartheta - \frac{1}{2 \cotg^2 \varphi} \right) y^2 \right]$$

$$(4) \quad y_1 = -y - 2 \sin \vartheta \cdot y^2.$$

Für  $\vartheta = 0$  ergibt sich aus (3)

$$(5) \quad x_1 = 2 \cotg \varphi \left[ 1 - \frac{1}{2 \cotg^2 \varphi} y^2 \right].$$

Wenn wir somit nur die unendlich schmale „Zone“ mit dem Azimut  $\vartheta = 0$  als reflektierend ansehen, so wird die Y-Achse auf eine Parabel abgebildet. Dieses Bild entwerfen die anderen Zonen nur angenähert. Nur der Scheitelpunkt der Parabel wird von allen Zonen gemeinsam entworfen. Ein mit der Y-Achse zusammenfallender Spalt wird somit auf ein sichelförmiges Gebilde abgebildet. Die Zone mit dem Azimut  $\vartheta$  erzeugt einen „astigmatischen Fehler“ von folgender Größe:

$$(6) \quad \Delta x_1 = 2 \cotg \varphi \left( 1 + \frac{1}{2 \cotg^2 \varphi} \right) \sin^2 \vartheta \cdot y^2.$$

$$(7) \quad \Delta y_1 = -2 \sin \vartheta \cdot y^2.$$

Man erkennt, daß die Größe:  $\sin \vartheta \cdot y$  die Abweichung von der Parabel bestimmt. Entfernung von der Achse und Öffnungswinkel des Kristalles verursachen eine gewisse Verzerrung des Bildes.

## 2. Auflösungsvermögen für Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge

Infolge der Braggschen Beziehung:

$$n \lambda = 2 d \sin \varphi$$

wird jedem Glanzwinkel  $\varphi$  eine Wellenlänge (bzw. mehrere Wellenlängen in verschiedener Ordnung reflektiert)  $\lambda$  zugeordnet. Man kann demnach die Abszisse des Scheitels einer monochromatischen Linie durch die Wellenlänge wie folgt ausdrücken:

$$x_1 = 2 \sqrt{\left( \frac{2d}{n\lambda} \right)^2 - 1}.$$

Die Dispersion errechnet sich daraus zu:

$$(8) \quad \frac{d\lambda}{dx_1} = \frac{n}{2d} \cdot \frac{\lambda^2}{2} \sqrt{1 - \left( \frac{n\lambda}{2d} \right)^2}.$$

Es ist nun von Wichtigkeit zu erfahren, inwieweit die oben errechneten „Linsenfehler“ das spektrale Auflösungsvermögen beeinträchtigen. Man kann mit Hilfe der Gleichung (8), die in erster Näherung den „Linsenfehler“  $\Delta x_1$  in der Dispersions-

richtung  $X$  mit der entsprechenden Wellenlängendifferenz  $\Delta\lambda$  verknüpft, aus Gleichung (6) folgende Beziehung ableiten:

$$(9) \quad \sin^2 \vartheta \cdot y^2 = \frac{\Delta\lambda}{\left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{n\lambda}{2d}\right)^2\right] \lambda}.$$

Man ersieht daraus, daß durch die verlangte Trennschärfe  $\Delta\lambda$  der Wert von  $\sin \vartheta \cdot y$  begrenzt wird. In Fig. 3 ist der ge-

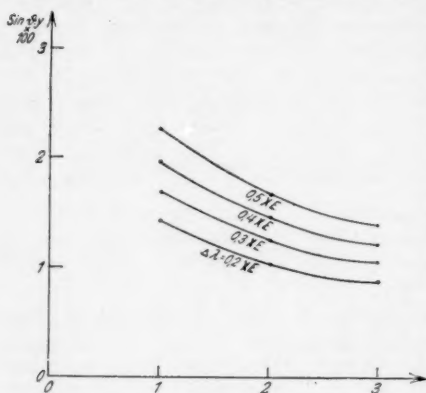


Fig. 3. Zulässige Werte des Produktes  $\sin \vartheta \cdot y$ ; für  $d = 2,81 \text{ Å}$

wendung des abbildenden Systems als „achsennah“ bezeichnet werden kann.

Man kann noch den Radius  $R_B$  desjenigen Braggsspektrographen bestimmen, der die gleiche Dispersion in der Nähe der Wellenlänge  $\lambda$  hat wie der zylindrische Kristall vom Halbmesser 1. Aus der Braggischen Beziehung folgt:

$$\lambda = \frac{2d}{n} \cdot \sin \frac{x_B}{2R_B}$$

wenn mit  $x_B$  der auf dem Bildkreis gemessene Abstand der Spektrallinie bezeichnet wird. Die Dispersion ergibt sich dann zu:

$$(10) \quad \frac{d\lambda}{dx_B} = \frac{d}{n \cdot R_B} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{n\lambda}{2d}\right)^2}.$$

Aus dem Vergleich von (10) mit (8) folgt:

$$(11) \quad R_B = \left(\frac{2d}{n\lambda}\right)^2 = \frac{1}{\sin^2 \vartheta}.$$

Bei  
photo  
sieren  
ist di  
bei d  
2  
sin  $\vartheta$   
also  
der g

einig  
am s  
im C  
spro  
Well  
räum  
sität  
Meth  
besch  
gese  
imm  
groß  
vorli

läng  
sam  
liege  
foku  
rich  
des  
dah  
müs

refle  
(12)  
Die  
Kri  
Str  
Gla  
bild  
Spi

Bei gleicher Dispersion hat der Strahl vom Spalt bis zur photographischen Schicht einen kleineren Weg bei dem fokussierenden System zurückzulegen. Bei dem Braggsspektrographen ist dieser Weg nämlich gleich dem doppelten Radius, während bei dem Zylinder mit Einheitsradius der Strahl den Weg:  $\frac{2}{\sin \varphi}$  zurücklegen muß. Aus Formel (11) erkennt man, daß also der Weg bei der Reflexion unter dem Glanzwinkel  $\varphi$  bei der gleichen Dispersion im Verhältnis  $\frac{1}{\sin \varphi}$  verkürzt wird.

### 3. Intensitätsbetrachtungen

Die sogenannte „Fokussierungsmethode“ nach Bragg vereinigt Strahlen der gleichen Wellenlänge zeitlich nacheinander am selben Ort des Bildes. Die hier behandelte Methode kann im Gegensatz dazu als echte „Fokussierungsmethode“ angesprochen werden, da alle reflektierten Strahlen derselben Wellenlänge gleichzeitig im Bildpunkte vereinigt werden. Der räumliche Winkel, aus dem die Strahlen gleichzeitig zur Intensität eines Bildpunktes beitragen, soll nun für die beiden Methoden verglichen werden. Dabei soll gleiche Oberflächenbeschaffenheit für ebenen und gekrümmten Kristall vorausgesetzt werden. Ferner wollen wir die (in der Praxis nicht immer erfüllte) Voraussetzung machen, daß eine genügend große Strahlenquelle zur vollen Ausleuchtung der Apparate vorliegt.

Der räumliche Winkel, aus dem Strahlen der Wellenlänge  $\lambda$  reflektiert werden, setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, die in der Dispersionsrichtung, bzw. senkrecht dazu liegen. Sowohl für die Braggmethode, wie auch für die fokussierende Methode ist die Komponente in der Dispersionsrichtung nur von der Spaltweite und von der Beschaffenheit des Mosaikkristalles bestimmt. Unser Vergleich wird sich daher nur auf die dazu senkrechte Komponente erstrecken müssen.

Die Winkelkomponente  $w_\phi$  ist für den Fall des Zylinderreflektors aus Fig. 1 sofort abzulesen:

$$(12) \quad w_\phi = 2 \vartheta \cdot \sin \varphi.$$

Die Größe der Winkelkomponente  $w_B$  im Falle des ebenen Kristalles kann mit Hilfe der Fig. 4 ermittelt werden. Alle Strahlen, die an dem ebenen Kristall  $K$  unter demselben Glanzwinkel  $\varphi$  reflektiert im Bildpunkte  $Q$  zusammenlaufen, bilden einen Kegelmantel mit der Rotationsachse  $QQ'$ . Die Spitze  $Q'$  ist spiegelbildlich zu  $Q$  in bezug auf  $K$ . Die Zeichen-

ebene ist senkrecht auf  $K$  und auf dem Spalt  $Sp$ . Die Ebene des Spaltes schneidet die Zeichenebene in der Geraden  $g$  und

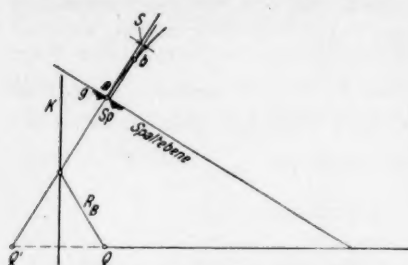


Fig. 4. Intensitätsbetrachtung bei dem Braggverfahren

den Kegelmantel für den Fall  $\varphi < 45^\circ$  in einer Hyperbel. Wir klappen die Ebene des Spaltes um die Gerade  $g$  in die Zeichenebene hinein. Durch die Spaltbreite  $s$  wird ein Abschnitt von der Länge  $2 \cdot ab$  auf der Hyperbel definiert, aus dem sich die nützliche Winkelkompo-

nente nach einer einfachen Berechnung zu:

$$(13) \quad w_B = 2 \sqrt{\frac{s}{R_B} \cdot \cotg \varphi}$$

ergibt.

Es folgt aus (12) und (13):

$$w_\phi : w_B = \vartheta \cdot \sin \varphi \sqrt{\frac{R_B}{s} \operatorname{tg} \varphi}$$

wobei  $\vartheta$  im Bogenmaß zu rechnen ist. Der Intensitätsgewinn durch Fokussierung hängt somit ab vom Öffnungswinkel des zylindrischen Reflektors, vom Glanzwinkel und von der Spaltweite, die bei der Braggmethode verwendet wird. Der Intensitätsgewinn wächst mit dem Glanzwinkel. Das bedeutet, daß erst bei Verwendung eines Kristalles mit kleiner Gitterkonstante, wie z. B. Steinsalz, der große Vorteil der Fokussierung ausgenutzt wird. Ein Zahlenbeispiel sei noch angeführt:

$$\vartheta = 60^\circ; \quad \varphi = 25^\circ; \quad \frac{R_B}{s} = 15000;$$

$$\underline{\underline{w_\phi : w_B = 37.}}$$

Bei dem Intensitätsvergleich der beiden Verfahren wurde bisher vorausgesetzt, daß die Strahlenquelle zur vollen Ausleuchtung der Apparate ausreichte. Bei dem fokussierenden Verfahren reicht eine kleine Strahlenquelle auch bei den größten Zylinderradien aus. Bei der Braggmethode wird unsere Voraussetzung nicht immer zutreffen. Besonders bei großen Radien wird infolge der geringen Ausdehnung des Brennfleckes der oben errechnete Wert von  $w_B$  nicht erreicht werden. Der Vorteil der Fokussierung wird dann noch erheblicher.

Auch die Möglichkeit, einen Glanzwinkelbereich von mehreren Graden mittels eines ausgedehnten gekrümmten Kristalls gleichzeitig registrieren zu können, bedeutet einen erheblichen Vorteil.

Die Intensitätsbetrachtung führt noch zu folgendem Unterschied der beiden Verfahren. Nicht nur die Maximalintensität einer Spektrallinie wird bei den beiden Verfahren verschieden ausfallen, sondern auch die Verteilung der Intensität in der Dispersionsrichtung bei einer monochromatischen Linie. Die Betrachtung, die zu der Berechnung des Winkels  $w_B$  führt, zeigt zugleich, daß bei der Braggmethode der Schwerpunkt der Intensitätsverteilung nach der kurzwelligen Seite des Spektrums verschoben ist. Die Linie entsteht nämlich aus der Überlagerung unendlich vieler Hyperbeln, die den einzelnen Spaltpunkten entsprechen. Bei dem fokussierenden Verfahren besteht für den mittleren Teil der Spektrallinie eine solche Unsymmetrie in der Dispersionsrichtung nicht. Die Intensitätsverteilung wird also getreu registriert.

#### 4. Vergleich mit den spaltlosen Spektrographen

Zylindrisch gekrümmte Kristalle können auch in anderen Stellungen zum Strahlengang lichtstarke Spektren liefern. In Fig. 5 sind die beiden

wichtigsten Systeme schematisch dargestellt. Das von H. Johann<sup>1)</sup> näher beschriebene Verfahren verwendet ebenfalls die Innenseite des Kristalls  $K$  als Reflektor. Das Spektrum wird auf den Umfang eines Kreises entworfen. Ein Spalt wird überhaupt nicht benötigt. Auch das andere Verfahren von Y. Cauchois<sup>2)</sup> arbeitet ohne Spalt. Die Röntgenstrahlen müssen aber den Kristall  $K$  durchqueren und werden an inneren Gitterebenen reflektiert. Für Abbildung eines Objektes mittels Röntgenstrahlen kommen diese Systeme nicht in Frage.

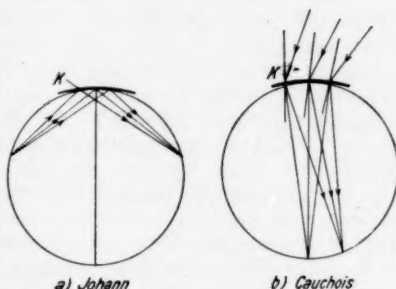


Fig. 5. Spaltlose Röntgenspektrographie

1) H. Johann, Ztschr. f. Phys. 69. S. 185. 1931.

2) Y. Cauchois, a. a. O.



Es ist von Interesse, auch hier einen Intensitätsvergleich gegenüber der Braggmethode durchzuführen. Das haben die genannten Autoren auch getan und kommen unter der Voraussetzung der vollen Ausleuchtung zu Zahlen zwischen 10 und 100 bei solchen Öffnungswinkeln, die noch genügend scharfe Spektrallinien liefern (die Verfahren liefern nämlich nur bei kleinem Öffnungswinkel scharfe Linien). Es muß aber bemerkt werden, daß bei diesen Verfahren für die gleichmäßige Beleuchtung eines größeren Spektralbereiches außerordentlich ausgedehnte Strahlenquellen nötig sind. Zwar ist die Methode von Cauchois in dieser Hinsicht nicht so ungünstig, wie die Johannsche, aber es kommt hier noch der Verlust bei der Durchquerung des Kristalls hinzu.

Die obigen Betrachtungen hatten einen ideal gekrümmten Reflektor zur Voraussetzung. Bei den elastisch deformierten Kristallen, wie z. B. bei dem Glimmer, kann eine solche glatte Oberfläche unter günstigen Umständen verwirklicht werden. Bei den Oberflächen, die durch plastische Deformation vorher ebener Flächen gewonnen worden sind, muß man mit mosaikartig bedeckten Oberflächen rechnen, wobei bei guten Exemplaren die Abweichungen von der idealen Oberfläche gering sein werden.

Das Verfahren der punktgetreuen Abbildung eines Spaltes liefert nun auch bei kleinen Abweichungen von der stetigen Krümmung (also im Falle von kleinen Knicken) eine einzige Linie für jede Wellenlänge. Das spaltlose Verfahren (Johann) gestattet nicht die Verwendung derartiger Kristalle, weil infolge der anderen Geometrie des Strahlenganges schon der kleinste Knick zu einer Verdopplung der Linien führt.

Es sei noch erwähnt, das die schönen Verbesserungen, die von Seemann in die Röntgenspektroskopie eingeführt worden sind, auch in Verbindung mit gekrümmten Kristallen angewandt werden können. So kann z. B. die Schneidmethode mit Hilfe einer kreisrunden Schneide auch fokussierend angewandt werden. Es entstehen dann statt der Spektrallinien Doppelsektoren, die aber ähnlich wie Linienspektren ausgewertet werden können.

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt für das rege Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, herzlichst zu danken.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität.

(Eingegangen 20. April 1933)

**Bemerkungen zu der Arbeit „Untersuchungen  
über die zeitlichen Änderungen der Schwerkraft“  
von R. Tomaschek und W. Schaffernicht<sup>1)</sup>**

**Von E. Kleinschmidt**

Die Messungen der Schwerkraftsänderungen mit dem Bifilargravimeter haben die Verfasser zu Ergebnissen geführt, die mit unseren Anschauungen über die Bewegung der Erdkruste unter dem Einfluß der fluterzeugenden Kräfte nicht recht in Einklang zu bringen sind. Besonders auffallend ist das Resultat, daß die halbtägige Mondflut die Erdkruste um  $\pm 23$  cm (in Marburg) heben soll, während nach der bisherigen Annahme eine Hubhöhe von weniger als 1 dem wahrscheinlich ist, zumal die Erde keine Eigenschwingung von der Periode 12 oder 24 Stunden hat.

1. Eine wesentliche Rolle bei der Bestimmung der Hubhöhe spielt das Amplitudenverhältnis  $\delta$ .  $\delta$  ist der Quotient: Gemessene Schwerkraftsänderung durch theoretische Änderung bei völlig starrer Erde. Die Verff. finden z. B. für die halbtägige Mondflut  $M_2: \delta = 0,55$ . Dies Ergebnis wird erhalten durch Zerlegung der 3 Monate dauernden Registrierung in die verschiedenen Partialtiden  $M_2, S_2, M_1, S_1$  usw. Die Verff. betonen ausdrücklich, daß der Methode der Partialtiden bei kurzen Zeiträumen recht erhebliche Unsicherheiten anhaften. Man möchte vermuten, daß auf der Anwendung der Partialtiden das unerwartete Ergebnis beruht.

Ich habe daher eine Nachprüfung des Amplitudenverhältnisses  $\delta$  der Schwerkraftsänderung auf andere Weise vorgenommen, indem ich für einzelne Tage die theoretische Schwerkraftsänderung unter dem Einfluß von Sonne und Mond für 2-Stunden-Intervalle berechnet und mit den in Fig. 8 auf S. 811 mitgeteilten Werten verglichen habe.

Die theoretische Berechnung der Schwerkraftsschwankung erfolgte nach der bekannten Formel:

1) Ann. d. Phys. [5] 15. S. 787 ff. 1932.

$$\frac{\delta g}{g} = -a \left[ \left( \cos 2z + \frac{1}{3} \right) - b (3 \cos z - 5 \cos^3 z) \right],$$

wo  $z$  die Zenitdistanz und (bei mittlerer Entfernung des Gestirns)

für den Mond  $a = 0,84 \cdot 10^{-7}$

„ die Sonne  $a = 0,38 \cdot 10^{-7}$

$g = 981 \text{ cm/sec}^2$  ist.

Die Zenitdistanz  $z$  ist für die einzelnen Tage und Stunden aus dem Stundenwinkel  $t$ , der geographischen Breite  $\varphi$  und der Deklination  $\delta$  des Gestirnes als Differenz von  $90^\circ$  und dem Höhenwinkel  $h$  zu ermitteln nach der Gleichung:

$$\sin h = \cos \varphi \cos \delta \cos t + \sin \varphi \sin \delta.$$

Die Rechnung ist für die gewählten Tage, sowohl für die Sonne als auch für den Mond, durchzuführen. Man wird so die Werte für die theoretische Schwerekräftänderung erhalten, ganz unabhängig von der Zerlegung in Partialtiden.

In der ersten oben angegebenen Formel wird man unbedenklich das 2. Glied weglassen können, da  $b$  klein gegen 1 ist. Die Stundenwinkel und Deklinationswerte für Sonne und Mond sind aus dem Nautischen Jahrbuch zu entnehmen.

Ich habe die theoretische Schwankung ausgerechnet für folgende Tage: 11., 12., 20., 21., 22. Mai und 1. September 1932. Von den 5 ersten Tagen sind die beobachteten Schwerekräftschwankungen z. T. zahlenmäßig in Tab. 1 (S. 804), z. T. graphisch in Fig. 8 (S. 811) wiedergegeben. Für den 1. September liegt dagegen nur eine Autotypie der Originalregistrierung vor (Fig. 5), die sich allerdings wenig genau ausmessen läßt. Fol-

Tabelle 1

Datum	0 <sup>h</sup>	2 <sup>h</sup>	4 <sup>h</sup>	6 <sup>h</sup>	8 <sup>h</sup>	10 <sup>h</sup>	12 <sup>h</sup>
11. Mai	0,71	<b>0,74</b>	0,71	0,71	0,59	0,27	- 0,21
12. „	0,65	<b>0,74</b>	0,68	0,65	0,55	0,37	0,05
20. „	0,67	0,78	<b>0,89</b>	6,63	- 0,11	- 0,87	- <b>1,19</b>
21. „	0,73	0,79	<b>0,90</b>	0,75	0,21	- 0,66	- <b>1,16</b>
22. „	0,79	0,78	<b>0,89</b>	0,84	0,41	- 0,30	- 0,96

Datum	14 <sup>h</sup>	16 <sup>h</sup>	18 <sup>h</sup>	20 <sup>h</sup>	22 <sup>h</sup>	24 <sup>h</sup>
11. Mai	- 0,60	- <b>0,69</b>	- 0,49	- 0,05	0,42	0,65
12. „	- 0,31	- <b>0,51</b>	- 0,46	- 0,13	0,32	0,63
20. „	- 0,87	- 0,16	0,58	<b>0,88</b>	0,82	0,73
21. „	- 1,13	- 0,49	0,22	0,74	0,84	0,79
22. „	- <b>1,18</b>	- 0,83	- 0,07	0,51	0,82	0,81

gende Tabelle enthält die theoretischen Werte der gesamten Schwerkraftsänderung bei völlig starrer Erde für die 5 Tage im Mai, wobei berücksichtigt wurde, daß der Mond vom 20. bis 23. Mai nicht in mittlerer Entfernung, sondern (wie die im Nautischen Jahrbuch enthaltenen Mondhalbmesser zeigen) in Erdnähe stand.

Aus Tab. 1 ergibt sich die theoretische Amplitude, aus der Fig. 8 die gemessene. Das Amplitudenverhältnis  $\delta$  ist demnach:

Tabelle 2

11. Mai	12. Mai	20. Mai	21. Mai	22. Mai
$\frac{150}{143} = 1,05$	$\frac{105}{125} = 0,84$	$\frac{160}{208} = 0,77$	$\frac{189}{206} = 0,92$	$\frac{125}{207} = 0,65$

Der Mittelwert für alle 5 Tage ist  $\delta = 0,85^1$

Die Rechnung für den 1. September zeigt, daß die Differenz zwischen der Hauptflut und der Ebbe theoretisch  $1,23 \cdot 10^{-7}$  g, zwischen Nebenflut und Ebbe  $0,74 \cdot 10^{-7}$  g beträgt. Auch hier erhält man das Verhältnis 0,8, wenn man nach Fig. 5 (S. 803) den Maßstab der Empfindlichkeit zu 10 mm auf dem Koordinatenpapier annimmt. Die Bestimmung ist aber wegen der Art der Reproduktion (Autotypie) unsicher.

Es wäre sehr merkwürdig, daß gerade an den Tagen, von denen Einzelwerte der Registrierung von den Verff. mitgeteilt worden sind,  $\delta = 0,85$  gefunden wird, während es sich im Mittel für 3 Monate zu 0,55 ergeben soll. Die Krusten- und Wasserbewegungen, die zur Erklärung von  $\delta = 0,55$  herangezogen werden müssen, werden an den 5 bzw. 6 behandelten Tagen doch nicht gefehlt haben. Das nächstliegende ist, die Diskrepanz auf die Methode der Partialtiden zu schieben.

2. Eine gewisse Schwierigkeit macht die Verzögerung der beobachteten Schwereschwankung gegenüber der berechneten, die nach den Verff. 1—2, nach unserer Rechnung auch gelegentlich etwa 3 Stunden ausmacht. Sie kann vielleicht, wenigstens z. T., auf die elastische Trägheit der Stahlspirale zurückgeführt werden. Denn gerade bei Stahlorten von der Art des Elinvar ist diese sehr groß. Das heben die Verff. selbst hervor (S. 809), und die Erfahrungen mit Vertikalseismometern bestätigen es. Soviel ich sehe, ist der Trägheitskoeffizient der

1) Analysiert man die Zahlen unserer Tab. 1 einzeln und die entsprechenden Werte der Verff., so ergibt sich für die ganztägige Welle:  $\delta = 0,72$ , für die halbtägige Welle:  $\delta = 0,80$ .

Spirale gegenüber so langsamen und geringen Änderungen, wie sie die Gezeitenkräfte haben, nicht bestimmt worden.

Wäre in der Tat das Nachhinken auf die Trägheit der Spiralfeder zurückzuführen, dann wären die tatsächlichen Amplituden von  $\delta$ , an der Erdoberfläche größer als in der Fig. 8 angegeben.<sup>1)</sup> Denn jede Trägheitserscheinung stumpft die Extreme ab.<sup>1)</sup> Das Amplitudenverhältnis würde dann auf vielleicht 0,9 oder noch weiter hinaufgehen. Mit  $\delta = 0,95$  und  $\gamma = 0,84$  (nach Schweydar) ergibt sich

$$\begin{array}{ll} h = 0,41 & k = 0,58, \\ \delta = 1,02 \text{ liefert} & \\ h = 0,28 & k = 0,44. \end{array}$$

Dieser letzte Wert von  $h$  entspricht dem, der aus Polhöhenchwankungen abgeleitet ist.

Als Ergebnis meiner Ausführungen möchte ich zusammenfassen:

1. Das Amplitudenverhältnis  $\delta$  ist bei kurzen Beobachtungszeiten nicht aus den Partialtiden, sondern durch Berechnung von  $\delta g$  für eine größere Zahl von Tagen (am besten solcher mit Springflut) zu ermitteln.

2. Die elastische Trägheit ist durch Messungen (etwa durch Änderung der am Eichkondensator angelegten Spannungen im Rhythmus der Flutkräfte) festzulegen, und danach sind die registrierten Amplituden zu korrigieren. Ohne diese Korrektur sind die Ergebnisse trotz der vorzüglichen experimentellen Anordnung unsicher.

1) Bei einer Verzögerung der halbtägigen Welle um 2 Stunden (= 60°) fällt die registrierte Amplitude nur halb so groß aus, wie die der erzeugenden Kraft.

Stuttgart-N, Büchsenstr. 56.

(Eingegangen 14. April 1933)

#### *Bemerkung zu vorstehender Mitteilung*

Daß die obigen Einwände für unsere Anordnung nicht zutreffen, wird in einer demnächst hier erscheinenden Arbeit über gleichzeitige Schwerkraftmessungen an verschiedenen Orten gezeigt werden.

R. Tomaschek u. W. Schaffernicht.